

Zur Veränderlichkeit von
arbeitenden Katalysatoren
beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

von

HUBERT POLLE

München 1965

Zur Veränderlichkeit von arbeitenden Katalysatoren
beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Hubert Polle
aus
Ecklingerode/Eichsfeld

1965



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr.h.c. Dr.h.c. G.-M. SCHWAB

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. JAGODZINSKI

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Dezember 1965

Mikrokopie GmbH · München 22 · Bruderstraße 9

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr.h.c.
Dr.h.c. Georg-Maria SCHWAB, danke ich herzlich für die Über-
lassung des interessanten Themas und sein förderndes Inter-
esse.

Mit Herrn Dr. Konrad GOSSNER hatte ich viele anregende Dis-
kussionen, wofür ich ihm hier besonders danke.

Mein aufrichtiger Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Insti-
tuts, die mich mit Rat und Tat unterstützt haben.

Nicht zuletzt danke ich der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT,
die die vorliegende Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums
und durch apparative Unterstützung ermöglichte.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555206_0057

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung	5
1. Kurze Übersicht der bisherigen Untersuchungen des heterogenen Wasserstoffperoxid-Zerfalls in wässrigen Lösungen	5
2. Ziel der Arbeit	6
B. Verwendete Substanzen	8
1. Verwendetes Wasserstoffperoxid	8
2. Verwendete Metalle und Legierungen	8
C. Beschreibung der experimentellen Versuchsanordnungen	10
1. Beschreibung der Apparatur für kinetische Messun- gen	10
2. Beschreibung des Elektronendiffraktographen . . .	12
D. Deutung und Auswertung von Elektronenbeugungs- aufnahmen	17
1. Grundlagen der Elektronenbeugung	17
2. Berechnung der Gitterkonstanten aus Elektronen- beugungsaufnahmen	20
3. Eichung der Apparatur	22
E. Durchführung und Ergebnisse der Untersuchungen . . .	24
1. Untersuchung von Cu-Ni-Legierungen	24
2. Untersuchung von Silber	28
a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung	28
b) Behandlung in konz. Wasserstoffperoxid-Lösung	35
c) Gaschromatographische Untersuchung des gasför- migen Zerfallsproduktes	40
d) Elektrolytische Versuche	41

	Seite
3. Untersuchung von Ag-Pd-Legierungen	43
a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung	43
b) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung	46
c) Behandlung in 2/3 konz. Salpetersäure . . .	51
d) Behandlung in Sauerstoff	52
4. Untersuchung von α -Phasen des Systems Ag-Zn . .	54
a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung	54
b) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung	56
5. Untersuchung von Ag-Au-Legierungen v	57
a) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung	57
b) Behandlung in 2/3 konzentrierter Salpetersäure	58
F. Diskussion der Ergebnisse	64
1. Struktur und elektronischer Aufbau der verwendeten Metalle und Legierungen	64
2. Bedeutung des elektronischen Faktors bei der Katalyse und bei Oxydations- und Auflösungsreaktionen	70
3. Deutung des Oxydations- und Ablösungsverhaltens	73
4. Deutung des katalytischen Verhaltens	82
G. Zusammenfassung	91
H. Literaturverzeichnis	94

A. Einleitung

1. Kurze Übersicht der bisherigen Untersuchungen des heterogenen Wasserstoffperoxid-Zerfalls in wässrigen Lösungen

Der heterogene Wasserstoffperoxid-Zerfall in wässrigen Lösungen ist eine bei niedrigen Versuchstemperaturen bequem durchzuführende und daher oft untersuchte Reaktion. Trotzdem kann man noch in keiner Weise sagen, diese Reaktion sei geklärt. Die gefundenen Ergebnisse sind teilweise widersprechend. Es wurde eine Reihe von Mechanismen vorgeschlagen und versucht, sie durch experimentelle Daten zu stützen.

Für diese Versuche zieht man oft Metalle und ihre Legierungen heran, da man über ihren elektronischen Aufbau einigermaßen Bescheid weiß. So untersuchten z.B. DOWDEN und REYNOLDS [1] den Wasserstoffperoxid-Zerfall an Cu-Ni-Folien. CLOPP und PARRAVANO [2] benutzten als Kontakte für diese Reaktion Sb- und Bi-Legierungen. In beiden Arbeiten wurden die gefundenen kinetischen Parameter mit der Elektronenstruktur in Verbindung gebracht.

Diese Autoren berücksichtigen nicht genügend, daß Wasserstoffperoxid ein starkes Oxydationsmittel ist. Es ist daher fraglich, ob das Metall bzw. die Legierung der wirkliche Katalysator war oder eine zu Beginn der Reaktion gebildete Oxidschicht.

KRAUSE und HERMANNOWNA [3] vermuten bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid an Silber, daß die steigende Aktivität des Kontaktes bei wiederholten Versuchen auf Bildung von kolloida-

dem Silber mit intermediärer Bildung von Silberoxid zurückzuführen sei.

Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls an Silber konnte, wie BLIZNAKOW u. PESCHEV [4] feststellten, durch Ausheizen der Kontakte im Vakuum bis zu einem Faktor 30 geändert werden.

TOVBIN und LYASHEV [5] fanden bei mehrmals gebrauchtem Platin einen Anstieg der Aktivität bis zu einem Maximum. Sie vermuteten, daß die Reaktion am Kontakt beginnt und in der Lösung weitergeht. Aus den Ergebnissen bei verschiedener Vorbehandlung des Kontaktes schlossen sie, daß eine Sauerstoffverbindung der eigentliche Katalysator ist.

Daß die Wechselwirkung des Wasserstoffperoxids mit dem Kontakt über eine reine Chemisorption hinausgeht, zeigen die Befunde von MAGGS und SUTTON [6], nach denen sich Silber in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen auflöst. BAUMGARTNER und Mitarbeiter [7] untersuchten dieses Verhalten unter verschiedenen Bedingungen und leiteten daraus einen komplizierten Mechanismus ab.

2. Ziel der Arbeit

Diese Befunde legten es nahe, einmal den Schwerpunkt der Untersuchungen nicht so sehr auf die kinetische Seite als auf die Veränderung der Oberflächen zu legen. Zu diesem Zweck wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Auch die Auflösung der Kontakte in Wasserstoffperoxid wurde untersucht. Zu Vergleichszwecken führten wir Ablösungs- und Oxydationsversuche in Salpetersäure und Sauerstoff durch.

Wir untersuchten die Übergangsmetall-Legierungen des Systems Cu-Ni und die analoge Reihe Ag-Pd. Als elektronisch andersartige Legierungen wurden die Systeme Ag-Au und die α -Phasen von Ag-Zn gewählt.

B. Verwendete Substanzen

1. Verwendetes Wasserstoffperoxid

Das im Handel befindliche Wasserstoffperoxid (z.B. Hydrol der Fa. MERCK, Darmstadt) wird von den Herstellerfirmen mit organischen Substanzen stabilisiert. Da diese sogenannten Stabilisatoren die Reaktionsverhältnisse und die Kontaktoberflächen beeinflussen können, kam für unsere Untersuchungen nur unstabiliisiertes Wasserstoffperoxid in Frage.

Diese Substanz wurde von den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN AG., Höllriegelskreuth⁺ auf elektrolytischem Wege hergestellt. Durch mehrfache Vakuumdestillation erhielt man eine 85 %ige Lösung, deren Verunreinigungen geringer als 0,01 % waren. Wurde diese Lösung in sorgfältig gereinigten Flaschen staubfrei aufbewahrt, so war bei Zimmertemperatur kein Zerfall des Wasserstoffperoxids zu bemerken.

Die jeweils gewünschten Konzentrationen wurden vor Versuchsbeginn durch Verdünnung der 85 %igen Wasserstoffperoxid-Lösung mit frisch bereitetem reinstem Wasser hergestellt. Dazu wurde destilliertes Wasser (DAB 6) nochmals einer zweifachen Destillation in einer HERAEUS-Quarzapparatur unterworfen.

2. Verwendete Metalle und Legierungen

Sämtliche Metalle und ihre homogenen Legierungen wurden von

⁺) Den ELEKTROCHEMISCHEN WERKEN AG., Höllriegelskreuth, besonders Herrn Dr. FISCHER, sei an dieser Stelle für die kostenlose Überlassung von unstabiliisiertem Wasserstoffperoxid herzlich gedankt.

der Firma HERAEUS⁺, Hanau, hergestellt (Reinheit 99,99 %). Sie lagen entweder als Bleche von 0,1 mm Dicke oder als Drähte von 0,5 mm Durchmesser vor. Die Drähte wurden auf eine Dicke von 0,1 mm und eine Breite von ca. 1 mm ausgewalzt.

Vor der Benutzung wurden die Proben mit Benzol (p.A.) und Äther (p.A.) entfettet und kurz mit warmer 2 n-Schwefelsäure behandelt. Danach wurden sie, ausgenommen die α -Phasen der Ag-Zn-Legierungen, sechs Stunden bei 540°C in Spezialargon (99,99 % der Fa. LINDE) getempert, um Verspannungen und Texturen zu beseitigen. Bei den Ag-Zn-Legierungen wurde eine Temperungstemperatur von 340°C gewählt, um ein Verdampfen des Zinks zu vermeiden.

⁺) Die Metalle und Legierungen wurden uns leihweise von der Firma HERAEUS überlassen, wofür wir bestens danken.

C. Beschreibung der experimentellen Versuchsanordnungen

1. Beschreibung der Apparatur für kinetische Messungen

Bei Vorversuchen hatte sich gezeigt, daß die Wasserstoffperoxid-Zersetzung stark rührabhängig war. Es ergab sich also die Notwendigkeit, die Versuchsanordnung so zu treffen, daß die Durchmischung der Flüssigkeit hinreichend und daß vor allem die Grenzschicht am Katalysator möglichst gering war. Da die Aktivität der verschiedenen Legierungen große Unterschiede zeigte, mußte die Anordnung so beschaffen sein, daß die Katalysatormenge entsprechend variabel war. Ferner sollte der Zerfall nur am Kontakt und nicht auch an den Gefäßwänden und am Kontakthalter stattfinden.

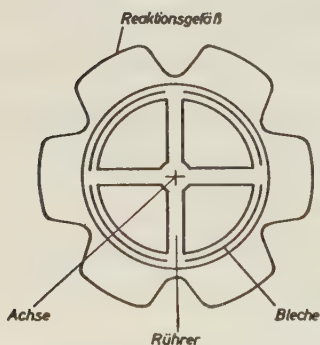


Abb. 1. Querschnitt durch
das Reaktionsgefäß

Das Reaktionsgefäß ist ein aus Pyrexglas bestehender Rundkolben von 400 ml Inhalt. Der bauchige Teil ist seitlich an etlichen Stellen so weit eingedellt, daß zwischen Rührer und Eindellungen jeweils nur einige Millimeter Spielraum ist (vgl. Abb. 1). Seitlich am Kolben ist noch ein verschließbarer Stutzen zur Probeentnahme angebracht.

Der Rührer wurde aus einer Teflonwalze von 3 cm Höhe und 5 cm Durchmesser gefertigt. Durch eine axiale Bohrung wurde ein polyäthylen-überzogener Achsenstahlstab von 8 mm Durchmesser ge-

führt und mit der Walze am unteren Ende fest verbunden. Die Walze wurde soweit ausgedreht bzw. -gefräst, daß oben und unten nur noch Speichenräder stehen blieben. In die Radkränze wurden senkrecht untereinander, zum Radumfang parallel, Schlitzze eingeschnitten. Durch diese Schlitzze wurden die Katalysatorbleche gesteckt (s. Abb. 1).

Der Rührstab wurde in ein Präzisions-Bohrfutter eingespannt, das an einem besonders stabilen und schweren Stativ befestigt war. Über eine biegsame Welle, die zu einem regelbaren Motor führte, konnte der Rührer in schnelle Umdrehungen versetzt werden. Nur so konnten wir die Schwingungen des Rührers bei hohen Umdrehungszahlen soweit vermeiden, daß der Rührer trotz des geringen Spielraums nicht an die Eindellungen des Reaktionsgefäßes anschlug.

Die Füllung des Kolbens betrug zu Anfang der Versuche jeweils 400 ml. Mit dieser Anordnung konnten wir mit Umdrehungszahlen von 20 - 2000 Umdr/min arbeiten, ohne daß Flüssigkeit über den Rand des Gefäßes getrieben wurde. Die seitlichen Eindellungen des Kolbens wirkten als Strömungsbremsen. Wie wir durch Beifügung von gefärbten Flüssigkeiten feststellen konnten, war die Turbulenz im Kolben beim Rühren sehr heftig. Es erfolgte eine momentane Durchmischung der Flüssigkeit. Bei 1000 Umdr/min war die Geschwindigkeit der Bleche 240 cm/sec.

Der Kolben befand sich in einem Ultra-Thermostaten, der die jeweils eingestellte Temperatur auf $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ konstant hielt.

2. Beschreibung des Elektronendiffraktographen

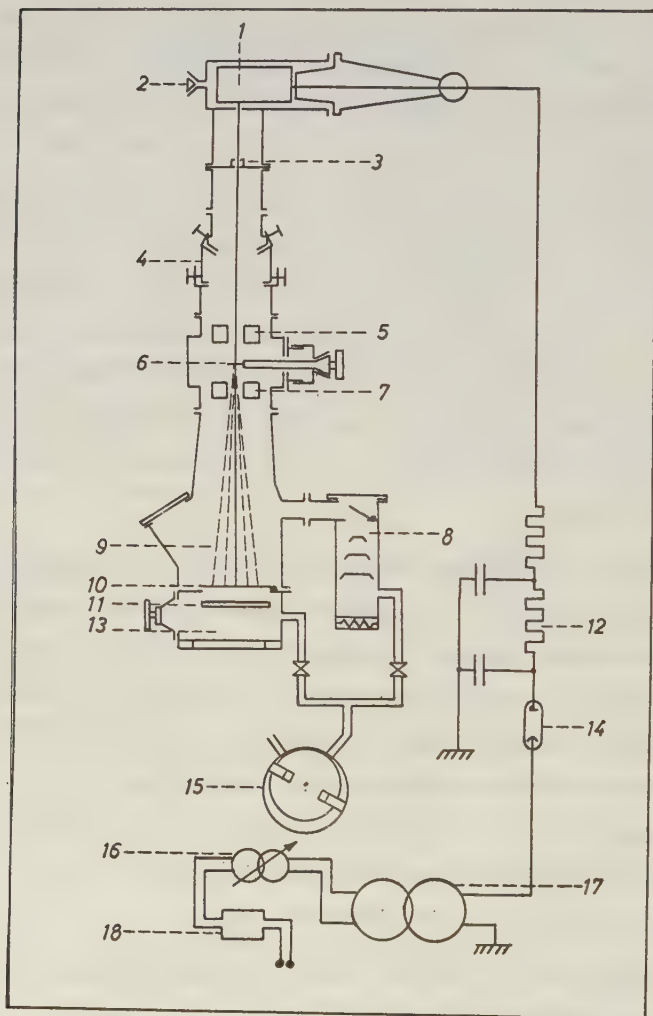


Abb. 2. Schematischer Aufbau des Elektronendiffraktographen KD 3 der Firma TRÜB, TÄUBER u. CO., Zürich. (Nach Prospekten der Firma.)

Die Oberflächenuntersuchungen wurden mit einem Elektronendiffraktographen KD 3 der Firma TRÜB, TÄUBER u. CO., Zürich, ausgeführt. Der Aufbau ist in Abbildung 2 skizziert und nachstehend kurz erläutert.

Die Erzeugung, Ausbreitung, Wechselwirkung mit dem Präparat und Registrierung der Elektronen erfolgt in einem Tubus. Durch eine Oeldiffusionspumpe (8) mit vorgeschalteter Drehschieberpumpe (15) kann man im Tubus ein Vakuum von etwa 5×10^{-6} Torr aufrechterhalten. Die wesentlichen Bestandteile des Tubus sind: Elektronenquelle (1), Zentrierkopf (4), Kondensor (5), Objektkammer (6), Elektronenlupe (7), Beobachtungsraum (9) und Aufnahmekammer (13).

Als Elektronenquelle dient eine kalte Kathode. Durch Regulierung (2) des Druckes im Kathodenraum kann man bei angelegter Hochspannung eine mehr oder weniger starke Gasentladung hervorrufen und so den Strahlstrom verändern.

Die zwischen Kathode und Anode liegende Beschleunigungsspannung kann kontinuierlich von 0 bis 50 kV variiert werden. Die Netzspannung wird zunächst durch zwei in Serie geschaltete Stabilisatoren (18) auf 1 % stabilisiert. Von den Stabilisatoren kommt die Spannung über den Reguliertransformator (16) auf den Hochspannungstransformator (17). Danach wird sie gleichgerichtet (14), in einer Filterkette (12) von Widerständen und Kondensatoren geglättet und auf die Kathode geführt.

Die durch eine Bohrung in der Anode austretenden Elektronen treffen auf die Anodenblende (3). Für unsere Untersuchungen

wurde eine Blende mit 0,1 mm Durchmesser verwendet. Der die Kathode, Anode und Anodenblende enthaltende Teil des Tubus kann durch einen Zentrierkopf (4) gegenüber dem übrigen Säulenaufbau verkippt und verschoben werden. Unterhalb der Anodenblende befindet sich der Kondensor (5), eine elektromagnetische Elektronenlinse. In der Kondensorlinse sitzt wiederum eine Blende. Hier wurde für unsere Arbeiten eine Blende von 0,3 mm Durchmesser gewählt. Durch einen seitlich in den Tubus eingeführten, beweglichen Präparathalter (6) unterhalb des Kondensors wird das zu untersuchende Präparat in den Strahlengang gebracht. Etwas unterhalb des Präparats befindet sich eine zweite, als Lupe (7) verwendbare elektromagnetische Linse. In größerem Abstand davon befindet sich der Registrierschirm (10); seitlich angebrachte Beobachtungsfenster im Tubus ermöglichen die Beobachtung des Beugungsbildes auf diesem. Durch Hochklappen des Schirmes kann man die direkt darunterliegende Photoplatte (11) belichten.

Je nachdem, wie die zu untersuchenden Präparate beschaffen sind, werden Beugungsaufnahmen in Transmission oder in Reflexion hergestellt.

Auf Transmissionsuntersuchungen sei hier nur soweit eingegangen, wie sie für unsere Untersuchungen verwendet wurden. Infolge der starken Wechselwirkung der Elektronen mit der Materie können die gewöhnlich zu Beugungsversuchen verwendeten Elektronen (kinetische Energie 20 - 100 keV) nur Schichtdicken bis zu einigen Tausend Å durchdringen. Dadurch ist die Transmissionsbeugung auf sehr dünne Schichten beschränkt und die

Herstellung dieser Schichten bereitet oft experimentelle Schwierigkeiten. Als Unterlagen für unsere Transmissionspräparate dienten sehr dünne, auf feinmaschige Kupfernetze aufgezo- gene Kollodiumhäutchen (etwa 10 - 100 Å dick). Die zu untersu- chende Substanz wurde auf diese Netzen aufgeraucht oder man ließ einen Tropfen ihrer wässrigen Lösung bzw. Suspension auf dem Häutchen eintrocknen. (Näheres siehe z.B. bei POLLE [8].)

Durch die vorgegebenen Präparate lag der Schwerpunkt unserer Untersuchungen auf den Reflexionsbeugungen. Hierbei treten zwei Schwierigkeiten auf. Man erhält keine Beugungskreise, son- dern nur Kreissektoren. Dadurch ist die Bestimmung der Beu- gungsradien und damit der BRAGGschen Reflexionswinkel längst nicht so genau wie bei Vollkreisen. Da ferner der Elektronen- strahl streifend auf die zu untersuchende Oberfläche auftrifft, ist eine gezielte Einstellung auf eine bestimmte Stelle des Präparats nicht möglich. Dies bedeutet, daß der Abstand zwi- schen den beugenden Kristallen und dem Leuchtschirm bzw. der Photoplatte nicht genau reproduzierbar einzustellen ist. Be- sonders bei ausgedehnten Präparaten kann dieser Abstand erheb- lich schwanken. Wie später noch genauer ausgeführt wird, er- fordert aber eine quantitative Auswertung von Elektronenbeu- gungsaufnahmen eine möglichst große Konstanz des erwähnten Ab- standes.

Es wurde daher ein Spezial-Präparathalter angefertigt, und die Präparate wurden so gewählt, daß diese Fehler weitgehend ver- mieden wurden. Dieser Halter ist dem für Durchstrahlungsauf- nahmen weitgehend analog; nur können mit ihm schmale dünne

Bleche mit der Normalen der Oberfläche senkrecht zum Strahl in diesen gebracht werden. Die Bleche können dabei auf einer am Halter angebrachten Millimetereinteilung kontrolliert in der Höhe verstellt werden. Die Einstellung wurde so gewählt, daß die feinen Blechstreifen genau den gleichen Abstand vom Schirm hatten wie die Kollodiumhäutchen mit den Durchstrahlungspräparaten. Eine Kippung des Präparates änderte diesen Abstand nicht; der Halter war so konstruiert, daß die Kippungsachse durch das Präparat ging. Wie erwähnt, wurden in unserem Falle Bleche von 0,1 mm Dicke und einer Breite von 1 mm verwendet. Bei der geringen Ausdehnung des Präparates von 1 mm im Vergleich zum Abstand Präparat - Schirm von 48,0 cm, ist es ohne Belang, ob die Beugung an der oberen oder unteren Kante des Präparates stattfindet. Die Bleche wurden so dünn gewählt, damit man gleichzeitig Beugungen an der Vorder- und an der Rückseite bekam. Hierdurch erhält man praktisch wieder Vollkreise, was für die Ausmessung recht vorteilhaft ist. Man hat in diesem Falle auf einer Photoplatte auch gleichzeitig Beugungsaufnahmen von zwei Stellen des Präparates.

D. Deutung und Auswertung von Elektronenbeugungsaufnahmen

1. Grundlagen der Elektronenbeugung [9]

Die Tatsache, daß man mit Elektronenstrahlen Beugungsuntersuchungen ausführen kann, beruht darauf, daß man dem Elektron neben seinen Korpuskeleigenschaften auch Welleneigenschaften zuordnen muß. Die Welleneigenschaften des Elektrons wurden 1924 von DE BROGLIE theoretisch vorhergesagt und sind seit dieser Zeit immer wieder glänzend experimentell bestätigt worden. Danach entspricht einem Elektron der elektrischen Ladung e und der Ruhemasse m_0 , das eine elektrische Potentialdifferenz U durchlaufen hat, eine Welle mit der Wellenlänge

$$(1) \quad \lambda = \frac{h}{\sqrt{2 e m_0 U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{e U}{2 m_0 c^2}}}.$$

Hierbei ist h das PLANCKsche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit. Gibt man U in Volt an und setzt die Werte für die Naturkonstanten ein, so erhält man hieraus

$$(2) \quad \lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 9,788 \cdot 10^{-7} U}} \text{ \AA}.$$

Daraus ergibt sich, daß Elektronen der kinetischen Energie 50 keV die Wellenlänge $\lambda = 0,0534 \text{ \AA}$ zuzuordnen ist. Die Wellenlänge der Elektronen bei den gewöhnlich gebrauchten Beschleunigungsspannungen von einigen zehntausend Volt ist also etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner als die Wellenlänge

der zur Strukturuntersuchung meist verwendeten Röntgenstrahlen.

Der Mechanismus der Elektronen- und der Röntgenstreuung ist grundsätzlich verschieden. Während die elektromagnetischen Röntgenstrahlen nur durch die Elektronen der Atomhülle beeinflusst werden, kommt bei der Elektronenstreuung besonders die Wechselwirkung mit den Atomkernen zur Geltung. Ferner ist die Wechselwirkung der Elektronenstrahlen mit den Atomkernen etwa um den Faktor 10^8 größer als jene der Röntgenstrahlen mit den Atomelektronen.

Aus diesen Tatsachen ergeben sich die Unterschiede zur Röntgenstrukturuntersuchung und auch die besonderen Möglichkeiten und Grenzen der Elektronenbeugung. Das große Streuvermögen der Materie gegenüber Elektronenstrahlen beschränkt die Untersuchung im allgemeinen auf Schichtdicken oder Kristallgrößen unter einigen Tausend Ångström. Andererseits können schon winzigste geordnete Streuobjekte (10^{-12} g genügen) scharfe Beugungsreflexe geben.

Die Streuung zeigt im wesentlichen nur geringe Ablenkungen von der Primärstrahlrichtung. Es treten daher bedeutend mehr Beugungsreflexe auf, und man kann sie im genügenden Abstand vom Streuobjekt durch Photoplatten registrieren. Durch die große Intensität der gebeugten Strahlung ist es möglich, diese Strahlung auf einem Leuchtschirm zu beobachten und mit sehr kurzer Belichtungszeit zu photographieren. Man kann also auch sehr schnell verlaufende Vorgänge verfolgen.

Aus der starken Wechselwirkung der Elektronen folgen einige

Tatsachen, die bei der Deutung von Elektronenbeugungsbildern berücksichtigt werden müssen. Die Ausbreitung der Elektronen kann nur im Hochvakuum erfolgen, d.h., auch die zu untersuchenden Präparate müssen in das Hochvakuum gebracht werden. In gewissen Fällen kann eine Veränderung der Substanz im Vakuum hervorgerufen werden. Der Elektronenbeschuß kann das Gleiche zur Folge haben.

Ferner muß man sich darüber im klaren sein, inwieweit die einzelnen Bereiche des Präparates zur Beugung beitragen. Durchstrahlt man feine Kristallpulver bis zu einer Teilchengröße von etwa 1000 Å, so erfolgt die geordnete Streuung auch an den inneren Atomen. Bei größeren Kristallen tragen im wesentlichen die Randbezirke der Teilchen zur geordneten Streuung bei; das Innere dieser Kristalle verstärkt infolge Mehrfachstreuung gewöhnlich nur den diffusen Untergrund des Beugungsbildes. Sind die Teilchen zu groß, so nehmen die Mehrfachstreuung und die inelastische Streuung so zu, daß die Beugungsreflexe im Streuuntergrund verschwinden.

Die erfaßten Schichten bei Reflexionsuntersuchungen sind infolge des streifenden Elektroneneinfalles noch bedeutend geringer als bei der Durchstrahlung. Durch den streifenden Einfall der Elektronen können auch schon Schichten von einigen Gitterkonstanten Dicke nachgewiesen werden. Gewöhnlich sind die zu untersuchenden Oberflächen aber nicht so glatt, daß wirklich Reflexionsbeugung eintritt, sondern das Beugungsbild entsteht durch Durchstrahlung von Spitzen des Oberflächengebirges.

Die Möglichkeit, solche dünnen Oberflächenschichten zu untersuchen, ist besonders für das Studium der Vorgänge bei der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung.

2. Berechnung der Gitterkonstanten aus Elektronenbeugungsaufnahmen

Die Geometrie der Elektronenbeugung an Kristallen (Lage der Interferenzen) ist der der Röntgenbeugung vollkommen analog. Insbesondere gilt auch für Elektronenstrahlen die BRAGGSche Gleichung

$$(3) \quad 2 d^* \sin \theta = n \lambda$$

wo θ der Glanzwinkel, d^* der Abstand zweier aufeinanderfolgender Netzebenen, λ die Wellenlänge der gebeugten Strahlung und n eine ganze Zahl ist.

Ist r der Radius des Beugungsringes auf der Platte und L der Abstand Präparat - Platte, so gilt, da die Glanzwinkel bei der Elektronenbeugung sehr klein sind, in guter Näherung:

$$\frac{r}{L} = \operatorname{tg} 2 \theta \approx \sin 2 \theta \approx 2 \sin \theta.$$

Hiermit ergibt sich aus (3):

$$(4) \quad d^* = \frac{n \lambda L}{r}.$$

In unserem Falle ist $L = 48$ cm und der größtmögliche Radius der registrierbaren Beugungsringe etwa 4 cm. Wie man leicht

nachrechnet, ist der durch die Näherung begangene Fehler in diesem ungünstigsten Fall immer noch unter 0,4 %.

Für kubische Kristalle gilt

$$(5) \quad d^*_{h^*k^*l^*} = \frac{a}{h^2 + k^2 + l^2}$$

(a = Gitterkonstante; $h^*k^*l^*$ = MILLERSche Indizes.)

Diese Beziehung mit (4) kombiniert ergibt mit Übergang von den MILLERSchen Indizes $h^*k^*l^*$ zu den sogenannten LAUE-Indizes $h \ k \ l$ ($h = n \ h^*$ usw., $d^* = nd$)

$$(6) \quad r^2 = L^2 \lambda^2 \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) .$$

Analog ergibt sich für das hexagonale System

$$(7) \quad r^2 = L^2 \lambda^2 \left(\frac{4}{3} \frac{h^2 + k^2 + h \ k}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

und für das tetragonale System

$$(8) \quad r^2 = L^2 \lambda^2 \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) .$$

(c = Gitterkonstante)

Kennt man die Apparatekonstante $L \lambda$, so braucht man nur die Beugungsradien r genau auszumessen, und man kann ähnlich wie bei Röntgenaufnahmen die Gitterkonstanten bestimmen. Die Bestimmung der Beugungsradien geschah in unserem Fall mit einem speziell dazu umgebauten Komparator. Bei normaler Schärfe der

Beugungsringe konnten die Radien mit einem Fehler, der kleiner war als 0,005 cm, bestimmt werden.

3. Eichung der Apparatur [8]

Die Wellenlänge λ der Elektronen aus Formeln zu berechnen, scheitert daran, daß die hohen Beschleunigungsspannungen nicht mit genügender Genauigkeit zu messen sind. Ebenso ist auch der Abstand L von Präparat und Platte nicht genau genug auszumessen. Man geht daher einen anderen Weg. Man eicht die Apparatur unter genau festgelegten Bedingungen. Unter den soweit als möglich gleichen Bedingungen führt man dann die Messungen aus. In unserem Falle wurde die Eichung folgendermaßen durchgeführt:

Als Eichsubstanz wurde Thalliumchlorid verwendet. Dieses Salz hat sich allgemein als besonders dafür geeignet erwiesen. Es kristallisiert kubisch mit der Gitterkonstante $a = 3,834 \text{ \AA} \pm 0,02 \%$ bei 20°C und ergibt verhältnismäßig viele scharfe Linien. Dazu ist die Gitterkonstante unempfindlich gegen Verunreinigungen der Substanz.

Thalliumchlorid wurde auf Netzchen mit Kollodiumhäutchen aufgedampft. Von diesen Präparaten wurden Beugungsaufnahmen hergestellt. Die Spannung wurde primärseitig mit einem Präzisions-Voltmeter gemessen und auf einen bestimmten Wert eingestellt. Durch Regulierung des Lufteinlasses wurde der Strahlstrom ebenfalls auf einen bestimmten Wert gebracht, denn die Beschleunigungsspannung ist in kleineren Grenzen vom Strahlstrom abhängig.

Die Eichaufnahmen erfolgten bei einer Primärspannung von 156,0 Volt, die einer Kathodenspannung von etwa 50 kV entspricht. Der gemessene Strahlstrom betrug 0,4 mA. Dabei ist der wirkliche Strahlstrom um etliche Größenordnungen geringer, denn gemessen wird der auf den Anodenblendenkonus treffende Elektronenstrom. Bei den gleichen Bedingungen wurden die Untersuchungen dieser Arbeit durchgeführt.

Eine Auswertung von zehn Eichaufnahmen ergab einen Wert der Apparatekonstante von

$$\underline{L \lambda = 2,665 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \pm 0,05 \% .}$$

Hieraus ergibt sich, mit $L = 48,0 \text{ cm}$, daß die für unsere Untersuchungen benutzte Wellenlänge

$$\lambda = 0,0555 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

war.

Aus Gleichung (2), Seite 17, berechnet man, daß demnach die genaue Beschleunigungsspannung 46,6 kV betrug.

Die Eichmessungen zeigten eine überraschende Genauigkeit. Der Abstand L von Präparat und Platte und die Beschleunigungsspannung und somit die Wellenlänge λ sind also mit großer Präzision zu reproduzieren.

E. Durchführung und Ergebnisse der Untersuchungen

1. Untersuchung von Cu-Ni-Legierungen

Der Zerfall von etwa 2 m-Wasserstoffperoxid ($0,058 \text{ g/cm}^3$) wurde, wie schon erwähnt, bereits von DOWDEN u. REYNOLDS [1] untersucht. Diese Autoren dehnten die Messungen nur über solche Zeiten (etwa 15 Minuten) aus, in denen sie keine Farbänderung ihrer als Kontakte benutzten Metall- bzw. Legierungsfolien feststellen konnten. Sie diskutieren ihre Ergebnisse im Zusammenhang mit dem "elektronischen Faktor" der Legierungen; sie nehmen an, daß die Katalyse an den Metallen bzw. Legierungen stattfindet. Durch die Elektronenbeugung hatten wir die Möglichkeit, nachzuprüfen, ob dieses Vorgehen erlaubt ist. Wir studierten das Anlaufverhalten von Cu-Ni-Legierungen in 0,2 m-Wasserstoffperoxid. Bei dieser Konzentration wurde auch ein großer Teil unserer Untersuchungen an anderen Legierungen durchgeführt.

Die Legierungen lagen als Stücke gewalzter Drähte vor. Sie waren sicherlich durch Lagerung an der Luft mit einer Oxidschicht bedeckt. Eine Entfernung dieser Schichten durch Ätzung mit Chemikalien war nicht möglich. So konnten NiO-Schichten durch Behandlung der Probe in kochender konzentrierter Salzsäure nicht entfernt werden. Auch Ätzung mit oxidierenden Säuren hinterließ Oxidschichten. Ferner ist es wahrscheinlich, daß bei der chemischen Ätzung bevorzugt eine Komponente aufgelöst wird.

Die Proben wurden daher kurz vor der Wasserstoffperoxid-Be-

handlung mit gröberem und dann mit sehr feinem Schmirgelpapier abgeschmirgelt (aber nicht auf Hochglanz poliert). Das Elektronenbeugungsbild dieser Präparate zeigte nur die Beugungslinien der Metalle bzw. der Legierungen, wobei die Linien überraschenderweise einigermaßen scharf waren. Auch nach mehrstündiger Aufbewahrung der Proben an Luft änderte sich ihr Beugungsbild nicht.

Die so vorbehandelten Drahte wurden für verschieden lange Zeiten in 0,2 m-H₂O₂-Lösung gebracht. Danach wurden sie kurz mit Wasser abgespült, und ihre Oberfläche wurde durch streifende Elektronenbeugung untersucht. Gleichzeitig wurde die Farbänderung der Proben während der Behandlung in 0,2 m-H₂O₂- beobachtet.

Anschließend sind die dabei gefundenen Ergebnisse wiedergegeben. Die Bezeichnung der Legierungen, wie z.B. 80 Cu 20 Ni bedeutet, daß die Legierung aus 80 Atom-% Kupfer und 20 Atom-% Nickel besteht.

Cu: Nach einer Behandlung von 1 Minute zeigte das Beugungsbild neben den Linien des Kupfers schon einzelne Reflexe des Cu₂O. Nach weiteren 4 Minuten war die Probe schon vollständig mit einer Schicht des kubischen Cu₂O (Gitterkonstante $a = 4,25 \text{ \AA}$) überzogen. Im Beugungsbild erschienen nur noch scharfe Linien dieser Substanz. Die Farbe der Probe hatte sich auch schon deutlich ins Rötliche geändert. Nach 1 Tag sah man eine intensiv gefärbte Anlaufschicht, die scharfe Beugungslinien von Cu₂O ergab. Wurde die Probe noch länger behandelt, so wurden die Reflexe sehr diffus; mit dem Auge konnte aber keine Änderung mehr festgestellt werden.

90 Cu 10 Ni: Wurde diese Legierung 1 Minute in 0,2 m-H₂O₂ behandelt, so bestand das Beugungsbild der Oberfläche aus einem starken Untergrund mit wenigen, sehr diffusen, nicht identifizierbaren Linien. Nach 5 Minuten war die Probe aber auch vollständig mit Cu₂O bedeckt. Wurde das Präparat mehrere Tage in der Lösung aufbewahrt, so wurden die Cu₂O-Reflexe auch wieder diffus. Schon nach 5 Minuten Behandlungszeit konnte man mit dem Auge rötliche Flecken auf dem Drähtchen feststellen. Nach 1 Stunde zeigte sich eine sichtbare homogene Anlaufschicht, deren Farbe mit der Zeit immer intensiver wurde.

80 Cu 20 Ni: Durch eine Behandlung von 2 Minuten wurde die Probe nur an einzelnen Stellen oxidiert. So zeigte eine Beugungsaufnahme auf der einen Hälfte der Platte nur Linien der Legierung, auf der anderen Hälfte neben den Reflexen der Legierung auch Linien vom Cu₂O. Das Oxid hatte die Probe nach 5 Minuten Behandlungszeit vollständig bedeckt. Nach mehrtägiger Behandlung der Probe wurden die Beugungslinien ihrer Oberfläche wieder diffus. Bei dieser Probe konnte erst nach einigen Stunden Verweilzeit im Wasserstoffperoxid eine Anlaufschicht mit dem Auge wahrgenommen werden.

70 Cu 30 Ni: Das Anlaufverhalten war ähnlich dem der Legierung 80 Cu 20 Ni, nur daß die Anlaufschicht erst nach einem Tag eben sichtbar wurde.

Bei allen folgenden Legierungen konnte mit dem Auge keine Veränderung durch die Behandlung wahrgenommen werden.

60 Cu 40 Ni: Diese Legierung wurde erst nach 15 Minuten Verweilzeit in der 0,2 m-H₂O₂-Lösung vollständig mit Cu₂O bedeckt.

Auch hier fanden wir nach einigen Tagen ein Unscharfwerden der Cu_2O -Reflexe.

50 Cu 50 Ni: Nach einer Behandlungszeit von 5 Minuten zeigte das Beugungsbild der Probe immer noch die Linien der Legierung, nach 15 Minuten sehr diffuse, nicht identifizierbare Linien und erst nach 1 Stunde die Reflexe des Cu_2O . Später wurden die Beugungslinien wieder unscharf.

40 Cu 60 Ni, 30 Cu 70 Ni, 20 Cu 80 Ni: Auf den Beugungsbildern dieser Proben sah man, nach einer Verweilzeit von 6 Stunden in der H_2O_2 -Lösung, nur diffuse Reflexe der Legierungen. Nach ein-tägiger Behandlung wurden auch Beugungslinien des kubischen NiO (Gitterkonstante $a = 4,16 \text{ \AA}$) sichtbar. Die Befunde änderten sich auch nach einer Behandlungszeit von mehreren Tagen nicht mehr.

10 Cu 90 Ni, Ni: Hier konnte auch nach einer Behandlungsdauer von drei Tagen kein Oxid festgestellt werden.

In Abb. 5, Seite 60, sind diese Ergebnisse schematisch zusammengefaßt. Man ersieht aus diesen Ergebnissen, daß besonders die kupferreichen Phasen der Cu-Ni-Legierungen schon in sehr verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösungen in kürzester Zeit oxidiert werden. Die Legierungen können auch schon mit Oxid bedeckt sein, wenn mit dem Auge keine Farbänderung der Legierung festzustellen ist.

2. Untersuchung von Silber

a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung

Das Ziel der weiteren Untersuchungen war es nun, andere Legierungssysteme zu studieren, bei denen zu erwarten war, daß eine Oxydation, zumindest bei geringen Wasserstoffperoxid-Konzentrationen, nicht stattfindet. Dazu mußten möglichst edle Metalle und ihre Legierungen herangezogen werden. Gut geeignet erschien uns das System Silber-Palladium. Sein elektronischer Aufbau ist einigermaßen bekannt und dem des Systems Kupfer-Nickel analog. Ferner hatten Vorversuche ergeben, daß sowohl Silber wie auch Palladium nach mehrstündiger Behandlung in verdünnten und in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen keine sichtbaren und auch keine durch Elektronenbeugung nachweisbaren Anlaufschichten zeigten. Eine Auflösung von Silber oder von Palladium in verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösungen war bislang noch nicht beschrieben worden. Man konnte bei diesem Legierungssystem also annehmen, daß der Wasserstoffperoxid-Zerfall an den Metallen bzw. den Legierungen stattfindet und nicht an den die Metalle bzw. Legierungen bedeckenden Oxidschichten.

Vorversuche an einer ganzen Reihe von Metallen hatten ergeben, daß Silber als Katalysator beim Wasserstoffperoxid-Zerfall eine unvergleichlich höhere Aktivität besitzt als die anderen Metalle. Diese Eigenschaft machte es erforderlich, zunächst das katalytische Verhalten des reinen Silbers etwas näher zu untersuchen. Andererseits ermöglichte sie es auch, Untersu-

chungen durchzuführen, die einen besonders schnellen Umsatz bei der Reaktion erfordern, wie die weiter unten beschriebene gaschromatographische Untersuchung.

Zunächst wurde das Verhalten des Silbers als Kontakt beim Zerfall von etwa 0,2 m- H_2O_2 studiert. Zwei frisch getemperte Bleche (6 Std. in Argon bei 540°C) von je 1,4 cm Breite und 5 cm Höhe (Oberfläche 28 cm^2) wurden in den schon beschriebenen Rührer gesteckt. Der Rührer wurde in den mit 400 ml tridest. Wasser gefüllten Kolben gebracht und durch den Rührmotor in Umdrehungen versetzt. In allen Fällen, in denen die Umdrehungszahl nicht ausdrücklich anders vermerkt ist, betrug sie 1000 Umdr/min. Die Temperatur der Versuchsflüssigkeit konnte durch einen Thermostaten auf $25,8^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden. (Dies war nicht mehr der Fall bei höheren Konzentrationen). Hatte sich das Temperaturgleichgewicht eingestellt, so wurden 2,4 ml hochkonzentrierten Wasserstoffperoxids (etwa 85 %ig) in das Reaktionsgefäß gegeben. Danach begann sofort die Messung. Es wurde der zeitliche Verlauf der Abnahme der H_2O_2 -Konzentration verfolgt. Dazu wurden in bestimmten zeitlichen Abständen Proben von 10 ml entnommen und die H_2O_2 -Konzentration durch Titration mit 0,1 n- KMnO_4 bestimmt. Kurve 1 in Abb. 7, Seite 61, zeigt einen typischen Verlauf der Konzentrationsabnahme. Eine Blindreaktion und eine Weiterreaktion nach Herausnahme des Kontaktes waren nicht festzustellen. Wurde die Flüssigkeitsmenge wieder auf 400 ml ergänzt und die Ausgangskonzentration durch Zugabe einiger ml konzentrierten Wasserstoffperoxids wieder hergestellt, so ergaben sich bei

einer sofort anschließenden Messung die Werte der Kurve 2 und bei einem weiteren Versuch die Kurve 3. Dabei spielte es keine Rolle, ob die Flüssigkeit nur aufgefüllt oder ob nach jedem Versuch die Flüssigkeit vollkommen erneuert wurde. Es wurde bei Wiederholung der Versuche am gleichen Kontakt immer eine Abnahme der Aktivität beobachtet. Diese Aktivitätsabnahme war aber nicht systematisch. Das in Abb. 7 dargestellte Verhalten zeigte sich zwar in den meisten Fällen; es kam aber auch vor, daß bei der zweiten Messung die Aktivität innerhalb kürzester Zeit um etliche Größenordnungen abnahm. In vereinzelt Fällen geschah dies auch schon bei der ersten Messung.

Nur um ein Maß für die Aktivitäten der einzelnen Proben zu haben, wurde angenommen, daß die Reaktion nach erster Ordnung verlaufe. Dies wurde bei allen bisherigen Untersuchungen angenommen. Wir wollen uns hierbei aber keinesfalls festlegen. Das Ziel dieser Arbeit war nicht, die Kinetik des Wasserstoffperoxid-Zerfalles zu erforschen. Diesem Anliegen gilt eine weitere Arbeit in unserem Institut. In Abb. 8, Seite 61, sind die der Abb. 7, Seite 61, entsprechenden Werte nach erster Ordnung ($\log c$ gegen die Zeit, c = Konzentration) aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden daraus graphisch ermittelt. Für die Anfangsaktivität des Silbers ergab sich daraus ein Wert von $k = 1,5 \times 10^{-3} \text{ 1/min}$ bezogen auf 1 cm^2 Oberfläche.

Auch bei diesen niedrigen Konzentrationen wurde Silber aufgelöst. In der Flüssigkeit konnten mit Chlorid Silberionen nachgewiesen werden. Der Silberverlust der Bleche betrug, wie

durch Wägung festgestellt wurde, bei einer Messung unter den angegebenen Bedingungen etwa 3 mg. Die Dicke der abgelösten Schicht kann man daraus auf durchschnittlich 1000 Å berechnen. Pro abgelöstes Silberatom wurden durchschnittlich 2800 Moleküle H_2O_2 zersetzt. Es war von Interesse festzustellen, in welcher Form das abgelöste Silber vorlag. Nach Untersuchungen von MAGGS und SUTTON [6] entstehen zunächst Ag^+ - und OOH^- -Ionen. Wird das sehr niedrige Löslichkeitsprodukt dieser Ionen überschritten, so fällt Silber aus, und der H_2O_2 -Zerfall wird beschleunigt. Durch die Elektronenbeugung hat man die Möglichkeit, winzige Substanzmengen zu untersuchen. Wir brachten einen Tropfen der abreagierten Lösung auf ein befilmtes Netzen und ließen ihn eintrocknen. Eine Durchstrahlung dieses Präparates ergab ausgezeichnete DEBYE-SCHERRER-Diagramme mit sehr wenigen intensiven Linien. Dabei war eine Linie gegenüber den anderen unverhältnismäßig stark. Leider konnten die Reflexe nicht identifiziert werden. Ob es sich um die Linien des AgOOH handelte, konnte nicht festgestellt werden, da die Struktur dieser Verbindung nicht bekannt ist. Sicher ist aber, daß es sich nicht um Reflexe des Silbers und auch nicht um solche der in Abschnitt E2d beschriebenen Silberoxide handelte. - Wurde die Reaktion mehrere Male in der gleichen Flüssigkeit durchgeführt, (die Konzentration wurde durch Zugabe einiger ml 85 %igen Wasserstoffperoxids jeweils wieder auf den Anfangswert gebracht), so konnte auch dann in der Lösung kein Silber nachgewiesen werden. Wie im nächsten Abschnitt beschrieben wird, war es bei der Einwirkung von konzentrierter H_2O_2 -Lösung auf Silber anders.

Nach der Benützung als Katalysator hatten die Bleche immer eine leicht goldene Färbung. Obwohl wir eine ganze Reihe von Kontakten mit größter Sorgfalt durch Elektronenbeugung untersuchten, gelang es uns nicht, Fremdschichten an der Oberfläche nachzuweisen. Die Elektronenbeugungsbilder zeigten stets nur diffuse, in einzelne Punkte aufgelöste Beugungslinien vom Silber. (Durch die Abätzung während des Versuches waren die Oberflächen der Proben rauh geworden, und es wurden nur noch die Spitzen des Oberflächengebirges erfaßt.) Dadurch war eine genaue Gitterkonstantenbestimmung nicht möglich. Eine über den Rahmen der Meßgenauigkeit hinausgehende Gitterkonstantenänderung konnte nicht festgestellt werden.

In weiteren Experimenten wurde versucht, zu ergründen, worauf die Abnahme der Aktivität der Kontakte während der Reaktion und die offenbar damit zusammenhängende Verfärbung beruht. Durch Behandlung der Proben in kochender 2 n-Schwefelsäure und 2 n-Salpetersäure konnte die anfängliche Aktivität und Farbe der Probe nicht wiederhergestellt werden. Auch nach mehrstündiger Aufbewahrung im Hochvakuum bei Zimmertemperatur zeigte sich keine Änderung; genauso wenig nach zweistündiger Temperung bei 200°C in Argon oder in Wasserstoff. So wurde beispielsweise der Kontakt zwischen den durch Kurve 2 und 3 in Abb. 7 dargestellten Messungen 2 Std. in Argon bei 200°C behandelt. Da es naheliegend war, daß Sauerstoff die Aktivitätsabnahme bewirkte, versuchten wir, den Kontakt elektrolytisch zu reduzieren. Es erbrachte aber keine Reaktivierung. Auf die bei der kathodischen Reduktion auftretenden Phänomene wird in Abschnitt E 2d noch genauer eingegangen.

Wurden die inaktiv gewordenen Bleche aber 2 Stunden bei 200°C in Luft getempert, so nahmen sie vollkommen ihre anfängliche Aktivität wieder an. Auch die gelbe Verfärbung war dann wieder restlos verschwunden. Behandlung bei 150°C an Luft brachte noch keine merkliche Reaktivierung. Nach einer zweistündigen Temperung bei Temperaturen über 400°C hatten die Kontakte in allen Fällen wieder ihre anfängliche Aktivität und Farbe, ganz gleich ob die Behandlung nun in Luft, Argon oder Wasserstoff geschah. Durch Abätzung der oberen Silberschichten mit konzentrierter HNO_3 konnten die Katalysatoren auch wieder aktiv gemacht werden. Die Versuche wurden mit anderen Proben wiederholt, darunter auch mit Silber von einem anderen Hersteller (DEGUSSA). Es ergaben sich aber keine anderen Ergebnisse.

In allen Fällen, in denen eine Reaktivierung der Kontakte stattfand, stellte sich die Anfangsaktivität mit guter Genauigkeit wieder ein. Ein Zusammenhang der unsystematischen Aktivitätsabnahme während der Reaktion und den soeben beschriebenen, zur Reaktivierung benutzten Verfahren, konnte nicht gefunden werden.

Wir hatten gehofft, durch spezielle Wahl unserer Versuchsanordnung und durch die hohe Rührgeschwindigkeit aus dem Bereich der in Vorversuchen gefundenen Rührabhängigkeit der Reaktion hinauszukommen. Die Versuchsergebnisse (an frisch getemperten Blechen) gaben aber ein ganz anderes Bild: Wurde die Umdrehungsgeschwindigkeit auf das Doppelte gesteigert, so nahm auch die Reaktionsgeschwindigkeit fast auf das Doppelte zu. Es wurde auch der zeitliche Konzentrationsverlauf

bei in der Flüssigkeit ruhenden Blechen bestimmt. Vor der Probenentnahme wurde die Flüssigkeit jeweils vorsichtig durchmischt. Die aus diesen Werten bestimmte Geschwindigkeitskonstante ist natürlich problematisch. Der Gewichtsverlust der Bleche betrug in diesen Fällen nur 1,1 - 1,5 mg. In Abb. 3 sind die aus den Messungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gegen die jeweiligen Umdrehungszahlen des Rührers aufgetragen. Man sieht daraus, daß die Reaktion trotz oder vielleicht gerade wegen der starken Turbulenz im Reaktionsgefäß stark rührabhängig war. Für Vergleichsmessungen an verschiedenen Metallen und Legierungen wurde daher immer eine Rührgeschwindigkeit von 1000 Umdr/min gewählt und stets nur die erste Messung an frisch getemperten Proben herangezogen.

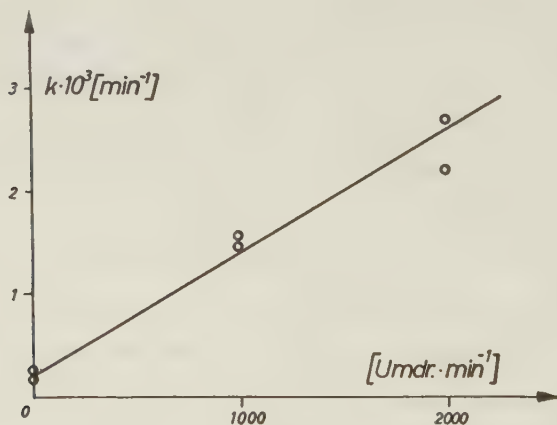


Abb. 3 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k von der Rührgeschwindigkeit beim Zerfall von 0,2 m-H₂O₂ an Silber.

b. Behandlung in konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung

Die Untersuchungen in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen waren in Bezug auf die katalytische Aktivität nur qualitativer Art. Es sollten vor allen Dingen die Ablösung und die damit zusammenhängenden Probleme, besonders im Vergleich zu den Legierungen untersucht werden.

Gewalzte Silberdrähte von 4 cm Länge wurden in einen Erlenmeyer-Kolben mit 100 ml 42 %igem H_2O_2 gegeben. Der Kolben befand sich in einem Thermostaten, durch den die Temperatur der Flüssigkeit zu Beginn der Versuche auf $25,8^\circ\text{C}$ gebracht wurde. Mit einem Glasrührer wurde die H_2O_2 -Lösung während der Versuche durchmischt. Die Sauerstoffentwicklung war bei diesen Versuchen so heftig, daß die Proben teilweise auf der Flüssigkeitsoberfläche, ähnlich wie Natrium auf Wasser, umher getrieben wurden. Dabei war die Wärmeentwicklung so stark, daß die Temperatur im Versuchsgefäß über 50°C anstieg. Nach einer Stunde wurde die Reaktion abgebrochen und die abgelöste Silbermenge durch Wägung der gewalzten Silberdrähte festgestellt. Der Verlust betrug beim ersten Versuch 11,5 % (6,5 mg). Bei einer Wiederholung des Versuches wurde nur 6,8 % Gewichtsverlust gefunden. Um die starke Erwärmung der Lösung bei der Reaktion zu vermeiden, wurde der Versuch noch einmal mit einem nur 1 cm langen Drahtstückchen unternommen. Aber auch dann war die Reaktion noch so heftig, daß die Temperatur stark anstieg. Der Gewichtsverlust betrug in diesem Fall sogar 30,4 %. Infolge der stürmischen Zerfalls-Reaktion und der damit zusammenhängenden unkontrollierbaren Erwärmung sind die Ablösever-

suche nur schlecht reproduzierbar. Ein Vergleich mit analogen Versuchen bei den Legierungen ist daher nur bedingt möglich.

Bei der Zersetzung konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösungen bildeten sich einige Stunden nach Beendigung der Reaktion in der Flüssigkeit dem Auge sichtbare Silberflitter. Daß es sich hierbei wirklich um Silber handelte, konnte durch eine Röntgenaufnahme der abzentrifugierten Flitter nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren gezeigt werden. Durch Zugabe von hochkonzentriertem Wasserstoffperoxid wurden die in der Lösung schwimmenden Silberteilehen in kurzer Zeit wieder aufgelöst.

Die Proben waren nach der Behandlung sehr zerfressen. Sie zeigten aber keine gelbliche Verfärbung, sondern sahen hellgrau aus. Ihre Elektronenbeugungsbilder zeigten nur sehr stark in Punkte aufgelöste Reflexe des Silbers. Später, bei der Behandlung der Legierung 90 Ag 10 Pd in 42 %igem H_2O_2 zeigte sich, daß diese sich schon nach kurzer Zeit mit einer Anlaufschicht überzieht. Daraufhin wurden die Versuche mit dem Silber nochmals aufgenommen, um zu ergründen, warum unter den gegebenen Bedingungen nicht auch in diesem Falle eine Anlaufschicht auftrat.

Der Wasserstoffperoxid-Zerfall an der soeben erwähnten Legierung war um Größenordnungen geringer. Es ist daraus jedoch noch nicht zu folgern, daß eine die Anlaufschicht bildende Substanz an Silber nicht entsteht. Sie könnte vielmehr durch die Erwärmung der Probe infolge der heftigen Reaktion nicht beständig und daher nicht nachzuweisen sein. Die folgenden Versuche bestätigen diese Annahme.

Um die unerwünschte Erwärmung zu vermeiden, wurde ein gewalzter Silberdraht etwa zehnmal jeweils nur höchstens 1 sec in eine 42 %ige H_2O_2 -Lösung bei $26^{\circ}C$ getaucht. Auf der Oberfläche konnte dann durch Elektronenbeugung eine Fremdsubstanz nachgewiesen werden. Brachte man einen Silberdraht in eine 42 %ige H_2O_2 -Lösung, die man auf $0^{\circ}C$ abgekühlt hatte, so war der H_2O_2 -Zerfall nicht so stürmisch, und die Temperatur der Lösung konnte konstant gehalten werden. So behandelte Proben zeigten ebenfalls im Elektronenbeugungsbild die Linien der unbekannten Verbindung.

Die bisherigen Resultate und die weiteren Versuche, besonders die in Abschnitt E 2 d beschriebenen elektrolytischen Oxydationsexperimente an Silber, lassen erkennen, daß es sich bei der gefundenen Substanz um ein Silberoxid handelt. Nach den Befunden der Elektronenbeugung ist es jedoch mit keinem der bisher bekannten Silberoxide Ag_2O und AgO (vgl. Abschnitt E2d) identisch. Wir wollen es AgO_x nennen. (Wir müssen aber einräumen, daß es unter Umständen Wasserstoff oder OH-Gruppen enthält. Das AgO_x konnte bisher noch nicht in solchen Mengen hergestellt werden, die zu einer chemischen Analyse und zu Röntgenstrukturuntersuchungen ausgereicht hätten).

Wurden Silberbleche, die mit einer sichtbaren Schicht AgO_x überzogen waren, in Wasser oder in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung gebracht, so löste sich die Oxidschicht auf, und im Elektronenbeugungsbild zeigten die Proben wieder die Linien vom Silber. Durch Behandlung in heißer 2 n-Schwefelsäure konnte das Oxid in kürzester Zeit entfernt werden. Um die Beständigkeit des AgO_x zu untersuchen, wurden mit diesem Oxid

bedeckte Silberpräparate bei verschiedenen Temperaturen in Luft behandelt. Nach einstündiger Behandlung bei 120°C konnte noch kein Zerfall des Oxides festgestellt werden. Nach gleich- langer Behandlung bei 250°C waren die Anlaufschichten fast vollständig zerfallen; auf den Beugungsaufnahmen waren neben den Linien des Silbers nur noch schwache Reflexe des AgO_x sichtbar. Bei 350°C zerfiel das Oxid momentan, so daß auch durch Elektronenbeugung nur noch Silber nachzuweisen war.

Abb. 4 zeigt eine Elektronenbeugungsaufnahme eines mit diesem Oxid bedeckten Silberdrahtes.

In der folgenden Tabelle 1 wird gezeigt, daß sich den Beugungs- linien eine kubische Struktur zuordnen läßt.

Tabelle 1. Auswertung einer Elektronenbeugungsaufnahme von AgO_x

Lin.	Int.	r (cm)	r^2 (cm^2)	h k l	A^2 (cm^2)
1	m	0,835	0,6972	111	0,2323*)
2	st	0,960	0,9216	200	0,2304
3	st	1,36	1,850	220	0,2312
4	m	1,595	2,544	311	0,2313
5	m	1,66	2,756	222	0,2297
6	s	1,92	3,686	400	0,2304
7	ss	2,09	4,368	331	0,2299
8	st	2,15	4,622	420	0,2311
9	m	2,35	5,522	422	0,2301
10	s	2,49	6,200	511 }	0,2296
11	extrem schwach, nicht ausmeßbar			333 }	
				440	
12	extrem schwach, nicht ausmeßbar			531	
13	ss	2,88	8,294	442 }	0,2304
				600 }	
14	s	3,04	9,242	620	0,2310
Mittelwert A^2 =					0,2305

*) Dieser Wert wurde wegen zu geringer Genauigkeit nicht zur weiteren Auswertung herangezogen.



Abb. 4. Elektronenbeugungsbild von AgO_x

Bei den geschätzten Intensitäten bedeutet ss = sehr schwach, s = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark.

Für Elektronenbeugungsaufnahmen kubischer Kristalle gilt nach Gleichung (6), Seite 21,

$$(6) \quad r^2 = L^2 \lambda^2 \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = A^2 (h^2 + k^2 + l^2).$$

Mit unseren Werten ergibt sich daraus die Gitterkonstante

$$a = \frac{L \lambda}{A} = \frac{2,665 \cdot 10^{-8}}{0,480} \text{ cm} = 5,55 \text{ \AA}.$$

Bei vorsichtiger Abschätzung kann man annehmen, daß die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung besser als 0,01 Å ist (vgl. [8]). Aus der Tabelle ersieht man, daß die drei Zahlen h k l entweder alle gerade oder alle ungerade sind ("ungemischte Indizes"): die Reflexe sind also einem kubisch-flächenzentrierten Gitter zuzuordnen.

Zusammenfassend kann man also sagen: Das neugefundene Silberoxid AgO_x hat kubisch-flächenzentrierte Struktur mit der Gitterkonstanten $a = 5,55 + 0,01 \text{ \AA}$.

c) Gaschromatographische Untersuchungen des gasförmigen Zerfallsproduktes

Die Radikalmechanismen lassen es möglich erscheinen, daß das beim H_2O_2 -Zerfall entstehende Gas neben Sauerstoff auch noch geringe Mengen Wasserstoff enthält. Zur Durchführung einer Gasanalyse wurde ein Fraktometer 116 E der Firma PERKIN-ELMER

mit einem 1 mV-SARGENT-Schreiber verwandt. Die 2 m lange Trennsäule war mit Molekularsieb 5 Å gefüllt und wurde bei Zimmertemperatur betrieben. Der Trägergasvordruck war 0,5 Atm, der Gaseinlaß 1 ml. Als Trägergas diente Spezialargon 99,99 % der Firma LINDE. Es wurde mit einem Hitzdrahtdetektor gearbeitet.

Durch Eichversuche wurde festgestellt, daß man mit dieser Anordnung noch 70 ppm H_2 in O_2 sicher nachweisen kann. (Über die hierbei auftretenden Probleme vgl. F. STEINBACH, J.Chromatog. 15 432-34 (1964)).

Es wurde etwa 1 m-Wasserstoffperoxid an Silber bei Zimmertemperatur zersetzt. In dem dabei entstehenden Gas konnte nach obigem Verfahren kein H_2 nachgewiesen werden. Man kann also sagen, daß, falls überhaupt H_2 entsteht, der Anteil des H_2 unter 70 ppm liegt.

d) Elektrolytische Versuche

Da wir vermuteten, daß die bei Behandlung von Silber und silberreichen Legierungen in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen gefundenen Anlaufschichten aus einem bislang unbekannten Silberoxid bestanden, versuchten wir, diese als AgO_x bezeichnete Substanz auch auf anderem Wege herzustellen. Als passende Methode bot sich hierzu die elektrolytische Oxydation an. Hierbei war zu erwarten, daß man auch gleichzeitig die anderen Silberoxide studieren konnte. Als Kathode und Anode dienten Silberstäbe bzw. dünne, schmale Silberbleche. Der Elektrolyt war 0,1 n-NaOH. Es wurde im Temperatur-Bereich von 20 bis

80°C gearbeitet. Ein wesentlicher Einfluß der Temperatur war in diesem Bereich nicht zu beobachten. Durch ein Potentiometer wurde die Spannung mit der Hand so geregelt, daß die Stromdichte immer 0,1 mA betrug. Nach 5 sec Stromdurchgang war die Anode an den meisten Stellen violettblau angelaufen; nach einigen Minuten Aufbewahrung bei Zimmertemperatur verschwand die Verfärbung aber wieder vollständig. Auch im Elektronenbeugungsbild zeigten sich nur Silberlinien. Wurde die Probe 1 min anodisch oxydiert, so war sie dunkelbraun angelaufen. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigten nunmehr ein anderes Bild. Ausmessung und Auswertung der Linien ergab ein kubisches Gitter mit einer Gitterkonstanten von $a = 4,72 \text{ \AA}$. Man kann also mit Sicherheit annehmen, daß es sich hierbei um das bekannte Ag_2O handelte. Weitere Oxydation unter gleichen Bedingungen änderte die Farbe kaum noch. Wurde die Behandlung nach 4 min unterbrochen und die Schicht durch Elektronenbeugung untersucht, so zeigte sich das Linienbild der von uns gesuchten Substanz AgO_x . Nach 10 min Behandlungsdauer ergab die Oberfläche der Probe wieder ein anderes Beugungsbild. Ein Vergleich der d-Abstände mit denen des von SCATTURIN, BELLON u. SALKIND [10] beschriebenen monoklinen AgO (Gitterkonstanten: $a = 5,85 \text{ \AA}$, $b = 3,48 \text{ \AA}$, $c = 5,50 \text{ \AA}$, $\beta = 107^\circ 30'$) zeigte deren vollständige Übereinstimmung. Eine weitere anodische Oxydation brachte, abgesehen von einem Körnigwerden der Linien, keine Änderung mehr.

Da bei der anodischen Oxydation neben den bekannten Silberoxiden Ag_2O und AgO auch die Substanz AgO_x entsteht, kann man fast mit Sicherheit annehmen, daß das AgO_x wirklich ein Silberoxid ist.

Die Versuche wurden bei verschiedenen Stromdichten wiederholt, da wir hofften, daß bei einer bestimmten Stromdichte nur AgO_x gebildet wird. Bei längerer anodischer Oxydation bildete sich aber immer das monokline AgO . Auch auf diese Weise gelang es also bisher nicht, die Substanz in solchen Mengen herzustellen, die für eine chemische Analyse und für röntgenographische Untersuchungen notwendig wären.

Wie schon erwähnt, wurde auch versucht, inaktiv gewordene Kontakte durch elektrolytische Reduktion zu reaktivieren. Dazu wurde der Kontakt als Kathode in einen Elektrolyten gebracht; als Anode diente ein Platinblech. Der Elektrolyt war verdünnte Schwefelsäure. Während der Elektrolyse wurde sowohl die Stromdichte wie auch die Säurekonzentration variiert. Durch diese Behandlung konnte die leicht gelbliche Verfärbung des Kontaktes nicht rückgängig gemacht werden. (Eine Reaktivierung des Kontaktes war, wie schon erwähnt, auf diese Weise auch nicht möglich.) Wurden unbenutzte Silberbleche mit kathodisch gebildetem Wasserstoff behandelt, so änderte sich ihre Farbe nicht.

3. Untersuchung von Ag-Pd-Legierungen

a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung

Die Untersuchungen der Aktivität der einzelnen Legierungen erfolgten analog den Messungen beim reinen Silber. Es wurden jeweils zwei Bleche von 2,5 cm Breite in den Teflonrührer eingespannt, so daß die Oberfläche des Kontaktes 50 cm^2 betrug. Um genaue Vergleichsmöglichkeiten zu haben, wurde als Umdrehungs-

zahl des Rührers in allen Fällen 1000 Umdr/min gewählt. Die Messung erfolgte jeweils sofort nach der Temperung der Bleche.

Schon bei der Legierung 95 Ag 5 Pd zeigte sich, daß die Aktivität um Größenordnungen geringer war als beim reinen Silber; alle anderen Legierungen waren noch inaktiver. Der bei diesen Zerfallsgeschwindigkeiten in 6 - 8 Std. erzielte Umsatz war natürlich gering. Wie schon erwähnt, war das Ziel dieser Arbeit nicht, Aussagen über die Reaktionsordnung zu machen und daraus Reaktionsmechanismen zu folgern. Um aber ein Maß für die Aktivität der einzelnen Legierungen zu haben, wurde wieder angenommen, daß die Reaktionen nach I. Ordnung verlaufen. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten wurden graphisch bestimmt. In Tabelle 2 sind diese Geschwindigkeitskonstanten für die einzelnen Legierungen zusammengefaßt und in Abb. 9, Seite 62, graphisch dargestellt.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten bei der Zersetzung von 0,2 m-Wasserstoffperoxid an der Legierungsreihe Ag-Pd.

Legierung	k 1/min	Legierung	k 1/min
Ag		70 Ag 30 Pd	$1,4 \cdot 10^{-6}$
95 Ag 5 Pd	$1,5 \cdot 10^{-3}$	50 Ag 50 Pd	$1,5 \cdot 10^{-6}$
90 Ag 10 Pd	$2,7 \cdot 10^{-5}$	30 Ag 70 Pd	$1,8 \cdot 10^{-6}$
80 Ag 20 Pd	$2,3 \cdot 10^{-6}$	Pd	$1,6 \cdot 10^{-6}$

Nur bei den Versuchen mit den Legierungen 95 Ag 5 Pd und 90 Ag 10 Pd konnten nach der Reaktion in der Lösung Silberionen nachgewiesen werden. Dazu sei bemerkt, daß bei der Legierung 90 Ag 10 Pd während der sechsstündigen Reaktion die Abnahme der Aus-

gangskonzentration ($0,2 \text{ mol/l}$) nur etwa 3 % betrug. In den übrigen Fällen konnten auch nach Einengen der Lösung keine Silberionen nachgewiesen werden. Hieraus kann man schließen, daß die abgelöste Menge in diesen Fällen weniger als 0,1 mg betrug.

Die Legierung 95 Ag 5 Pd zeigte nach der Reaktion einen leicht gelblichen Schimmer. Bei den anderen Legierungen konnte nach mehrstündiger Reaktion augenscheinlich keine Änderung festgestellt werden. Durch Zufall blieb einmal die Legierung 90 Ag 10 Pd einige Tage in der Lösung. Dadurch bildeten sich an ihrer Oberfläche deutliche goldgelbe Flecken, die eine spiralförmige Struktur hatten. Es war selbstverständlich, diese Flecken durch streifende Elektronenbeugung zu untersuchen.

Da die Elektronenbeugungsversuche mit den großen Blechen schwierig waren, wurden gewalzte Drähte ruhend in $0,2 \text{ m-H}_2\text{O}_2$ -Lösung behandelt. Die Lösungen wurden zweimal am Tag erneuert; abgesehen vom reinen Silber war der Zerfall so gering, daß die Konzentration der Lösung praktisch immer konstant blieb. Nach einer Behandlungsdauer von einem Tag, sah die Legierung 95 Ag 5 Pd homogen intensiv kupfern aus. Die Elektronenbeugung ergab aber nur in einzelne Punkte aufgelöste, etwas diffuse Beugungsreflexe der ursprünglichen Legierung. Zu einer genauen Gitterkonstantenbestimmung reichte die Qualität der in Punkte aufgelösten Linien nicht aus. Die Verfärbung der Probe konnte durch Erwärmen auf 200°C in Luft rückgängig gemacht werden; nicht aber durch Behandlung mit kathodisch gebildetem Wasserstoff. Bei dieser und auch bei den anderen Legierungen war nach eintägiger Behandlung kein Gewichtsverlust festzustellen, d.h., die abgelöste Menge war zumindest geringer als 0,1 mg.

Die anderen Legierungen zeigten weder in der Farbe noch im Elektronenbeugungsbild Veränderungen.

Wurden die Proben fünf Tage in 0,2 m-H₂O₂ belassen, so hatten sich an der Oberfläche der Legierung 90 Ag 10 Pd wieder golden aussehende Flecken gebildet. Durch Elektronenbeugung konnte auch hier keine Fremdsubstanz nachgewiesen werden. Die übrigen Legierungen blieben unverändert. Auch ein Gewichtsverlust konnte nicht gefunden werden.

b) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung

Wie bei den Versuchen an Silber wurde auch das Verhalten der Legierungen und des Palladiums in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen studiert. Dazu wurden zunächst wieder gewalzte Drähte (4 cm lang) der jeweiligen Legierung eine Stunde in 100 ml 42 %ige Wasserstoffperoxid-Lösung bei 25,75°C gebracht. Die dabei abgelösten Mengen der jeweiligen Legierung sind in Prozenten des Ausgangsgewichtes in Abb. 10, Seite 62, dargestellt. Es sei noch erwähnt, daß bei der Legierung 70 Ag 30 Pd die Auflösung nicht vollkommen aufhört. Nach einer Stunde ist durch Wägung zwar keine Ablösung festzustellen. Wurde diese Legierung aber 3 Tage in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung aufbewahrt, so betrug ihr Gewichtsverlust 1,5 %.

Der Aktivitätsverlauf der Legierungen bei diesen hohen Konzentrationen war vollkommen analog dem Verlauf bei geringen Konzentrationen. Schon bei der Legierung 90 Ag 10 Pd war die Reaktionsgeschwindigkeit um Größenordnungen geringer. Bei dieser und bei den übrigen Legierungen einschließlich des Palla-

diums war die Sauerstoffentwicklung gerade noch sichtbar. Die Wasserstoffperoxidkonzentration nahm daher in diesen Fällen während des Versuches praktisch nicht ab, und die Konstanthaltung der Temperatur der Lösung bereitete keinerlei Schwierigkeiten. Unter diesen Umständen war das Ablösungsverhalten gut zu reproduzieren.

Bei den soeben beschriebenen Versuchen wurden zum erstenmal kräftige Anlaufschichten beobachtet. Darum wurde in einer anderen Versuchsreihe das Anlaufverhalten der Silber-Palladium-Legierungen untersucht. Kleine gewalzte Drahtstückchen der einzelnen Legierungen wurden jeweils für eine bestimmte Zeit in 42 %iges Wasserstoffperoxid gebracht, kurz gespült und durch streifende Elektronenbeugung untersucht. Gleichzeitig wurden die Farbänderungen der Proben registriert. Es ergaben sich bei den einzelnen Legierungen folgende Befunde:

90 Ag 10 Pd: Nach einer Behandlungsdauer von 1 Minute zeigte sich die Probe im Aussehen noch vollkommen metallisch ohne Anlaufschicht. Im Elektronenbeugungsbild waren schwache Linien von AgO_x zu sehen, daneben noch eben wahrnehmbare Beugungslinien der Legierung. Blieb die Probe 5 Minuten in der konzentrierten Wasserstoffperoxidlösung, so war mit dem Auge immer noch keine Anlaufschicht erkennbar, doch zeigte das Elektronenbeugungsbild nur noch ausgezeichnete, homogene Linien von AgO_x . Nach 15 Minuten sah man eine homogene Anlaufschicht von dunkelbrauner Färbung, die wiederum scharfe, homogene Beugungslinien von AgO_x ergab. Nach mehrtägiger Behandlung änderte sich nichts mehr im Aussehen der Probe; nur im Elektronenbeugungs-

bild erschienen noch zusätzliche diffuse Linien von einer Substanz, die wir aus später ersichtlichen Gründen PdO_x nennen wollen.

80 Ag 20 Pd: Nach einer Verweilzeit von 1 Minute im Wasserstoffperoxid war weder eine Änderung im Aussehen noch im Elektronenbeugungsbild der Probe festzustellen. Auch nach 5 Minuten Behandlungsdauer konnte noch kein Oxid nachgewiesen werden. Erst nach 20 Minuten zeigte sich eine grau-braune Anlaufschicht, die ausgezeichnete, schon leicht in einzelne Punkte aufgelöste Elektronenbeugungslinien von AgO_x ergab. Nach einem Tag war die Probe mit einer homogenen braunen Schicht überzogen. Im Elektronenbeugungsbild zeigten sich außer den körnigen Linien von AgO_x breite Linien von PdO_x . Mehrtägige Behandlung ergab keine wesentliche Änderung mehr; nur die Kristallite des AgO_x wuchsen, was an einer zunehmenden Körnigkeit der Beugungslinien zu erkennen war.

70 Ag 30 Pd: Bei dieser Legierung war erst nach 3 Stunden eine gerade wahrnehmbare, leicht bräunliche Schicht festzustellen. Auf dem Elektronenbeugungsbild waren körnige Linien von AgO_x und breite Linien von PdO_x zu sehen. Nach 6 Stunden Behandlungsdauer war die Probe mit einer homogenen braunen Schicht umgeben. Im Elektronenbeugungsbild traten die PdO_x -Linien noch stärker hervor. Weitere Verweilzeit des Präparates im Wasserstoffperoxid verursachte keine beobachtbare Veränderung mehr.

60 Ag 40 Pd: Nach dreistündiger Behandlung ergab die streifenförmige Beugung der Elektronen an der Oberfläche dieser Legierung

die ersten gerade wahrnehmbaren AgO_x -Linien auf sonst diffussem Untergrund. Auch nach 6 Stunden hatte die Probe noch ein metallisches Aussehen; das Elektronenbeugungsbild zeigte sehr schwache, körnige Linien von AgO_x . Nach 1 Tag war die Probe mit einer graubraunen homogenen Schicht überzogen; die Elektronenbeugungsaufnahme ergab körnige Linien von AgO_x und schwache breite Linien von PdO_x . Durch weitere Behandlung traten die Linien der letzteren Substanz noch stärker hervor.

50 Ag 50 Pd: Die Probe zeigte nach 6 Stunden weder eine Anlaufschicht, noch im Elektronenbeugungsbild andere Linien als die der Legierung. Nach einem Tag sah man winzige braune Flecken, die durch Elektronenbeugung als AgO_x identifiziert werden konnten. Die Flecken hatten sich nach 2 Tagen ausgebreitet und bedeckten etwa ein Drittel der Oberfläche. Im Elektronenbeugungsbild waren auf der einen Hälfte der Platte breite Linien von PdO_x und auf der anderen Hälfte der Platte sehr körnige Linien von AgO_x . Es gab also Bereiche in der Oberfläche, an der die Legierung mit AgO_x und Stellen, an der sie mit PdO_x bedeckt war. Nach 3 Tagen war die Probe vollständig mit einer braunen Schicht überzogen. Die Elektronenbeugung ergab an allen Stellen der Oberfläche immer gleichzeitig das Vorhandensein von AgO_x und PdO_x , wobei die AgO_x -Linien sehr körnig waren. Wurde die Behandlung auf 6 Tage ausgedehnt, so zeigte sich keine Änderung der Befunde mehr.

40 Ag 60 Pd: Auch hier zeigten sich nach einem Tag winzige braune Flecken auf dem Präparat. Die nur andeutungsweise auftretenden Linien des Elektronenbeugungsbildes waren wegen

ihrer Schwachheit nicht zu identifizieren. Nach 2 Tagen waren die Flecken schon größer geworden und zeigten eine braun-blaue Farbe. Auf der Elektronenbeugungsaufnahme sah man die breiten Linien von PdO_x und nur noch vereinzelte Punkte, die von Beugungen an AgO_x -Kristalliten herrührten. Dreitägige Behandlung in der konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösung brachte eine weitere Ausbreitung der Flecken, im Beugungsbild aber keine Änderung. Nach 6 Tagen war die Probe fast vollständig stahlblau angelauten. Die Beugungsaufnahmen blieben gleich.

30 Ag 70 Pd: Eine eintägige Behandlung erzeugte noch keine Anlaufschicht. Im Elektronenbeugungsbild war kein Oxid festzustellen. Nach 2 Tagen erschienen schwache braune Flecken. Neben Beugungslinien der Legierung zeigte die Elektronenbeugungsaufnahme auch Linien von PdO_x . Nach 3 Tagen war die Oberfläche der Legierung etwa zu einem Drittel von den Flecken bedeckt, während sie sonst noch metallisch aussah. Die verwaschten Beugungslinien stammten nur noch vom PdO_x . Erst nach 7 Tagen war das Präparat vollständig von einer stahlblauen Schicht bedeckt. Im Beugungsbild sah man keine Änderung mehr.

20 Ag 80 Pd: Dieses Präparat sah auch nach 7tägiger Behandlung noch vollkommen metallisch aus; es waren keinerlei Flecken und keine Anlaufschicht zu bemerken. Nach 4 Tagen hatten sich auf dem Elektronenbeugungsbild nur Legierungslinien gezeigt, nach 7 Tagen neben nur noch schwachen Legierungslinien intensivere, aber verwaschene Linien von PdO_x .

10 Ag 90 Pd: Diese Probe zeigte praktisch das gleiche Verhalten wie die Legierung 20 Ag 80 Pd.

Pd: Beim reinen Palladium war nach 10tägiger Behandlung eine Anlaufschicht weder sichtbar noch durch Elektronenbeugung nachweisbar.

In Abbildung 6, Seite 60, ist zusammenfassend das Anlaufverhalten der Ag-Pd-Legierungen schematisch dargestellt.

Wir haben die neben den Beugungslinien des AgO_x auftretenden Fremddlinien einer Substanz PdO_x zugeordnet, da sie in zunehmendem Maße bei der Beugung an Anlaufschichten der palladiumreichen Legierungen auftraten und deshalb einer Palladiumverbindung angehören. Außerdem halten wir es für wahrscheinlich, daß es sich bei dieser Substanz, wie bei den Anlaufschichten des Silbers, um ein Oxid handelt. Die schlechte Qualität der Beugungsaufnahmen dieser Verbindung erlaubte aber keine genaue Ausmessung und Auswertung und damit auch keine Identifizierung. Es ist jedoch sicher, daß es sich hierbei nicht um das im übernächsten Abschnitt beschriebene tetragonale PdO handelt.

c) Behandlung in 2/3 konzentrierter Salpetersäure

Das Ablösungsverhalten der Legierungen in konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen war überraschend, da schon bei einem Anteil von 20 Atom-% Palladium in der Legierung praktisch keine Ablösung mehr stattfand. Es war nun interessant zu sehen, wie sich die Legierungen gegen andere aggressive Chemikalien verhalten würden. Dazu wurde die Ablösung in 2/3 konzentrierter Salpetersäure untersucht. Als Versuchstemperatur wurde

70°C gewählt, weil es bei Zimmertemperatur oft längere Zeit dauerte, bis die Reaktion begann. Ein 3 cm langer, gewalzter Draht der jeweiligen Legierung wurde für eine bestimmte Zeit an einer Platinöse in die Säure gehängt. Um genügende Ablösung zu erzielen, wurden die Behandlungszeiten mit steigendem Palladiumgehalt der Legierungen entsprechend erhöht. Die abgelöste Menge wurde durch Wägung bestimmt und in Prozenten der Ausgangsmenge berechnet. In Abb. 11, Seite 63, sind diese Werte bezogen auf eine Minute Behandlungszeit dargestellt. Aus der Abb. 11 ist zu ersehen, daß die abgelöste Menge erst bei einem Palladiumgehalt von 60 Atom-% zu vergleichsweise geringen Werten absinkt.

Dieses einfache Verfahren, die abgelösten Mengen der einzelnen Legierungen zu vergleichen, hat sicherlich einige Mängel, es reicht für unsere Zwecke aber vollkommen aus.

Die Legierungen zeigten nach der Behandlung in Salpetersäure keine Anlauffarben.

d) Behandlung in Sauerstoff

Da das Ablösungsverhalten der Legierungsreihe gegen Wasserstoffperoxid und Salpetersäure verschieden war, lag es nahe, das Verhalten dieser Reihe in einer weiteren chemischen Reaktion zu untersuchen. Dazu wurde die Oxydation in Sauerstoff studiert. Hierbei war noch besonders interessant, ob sich in den Anlaufschichten auch das Silberoxid AgO_x nachweisen ließe.

Die Legierungen wurden zunächst 6 Std. bei 250°C in Atmungs-

sauerstoff (reinst, Firma LINDE) behandelt. Sie zeigten nach dieser Behandlung weder Anlaufschichten, noch war durch Elektronenbeugung eine Oxydation nachzuweisen. Danach wurde eine um 100°C höhere Behandlungstemperatur gewählt. Bei dieser Temperatur zeigten zunächst die Legierungen 30 Ag 70 Pd und 20 Ag 80 Pd deutlich sichtbare stahlblaue Anlaufschichten. Nach 3 Stunden Behandlung der Proben in Sauerstoff bei 350°C erschienen Ag und 90 Ag 10 Pd unverändert; 80 Ag 20 Pd und 70 Ag 30 Pd zeigten ganz schwache, ins Violett gehende Farbveränderungen. Die Intensität der Anlauffarben nahm dann bei den Legierungen mit zunehmendem Pd-Gehalt zu bis zu den Legierungen 30 Ag 70 Pd und 20 Ag 80 Pd. Diese beiden letztgenannten Legierungen zeigten eine homogene, kräftig violette Anlaufschicht. Zum reinen Palladium hin nahm die Intensität der Anlauffarben wieder ab.

Die Elektronenbeugungsuntersuchungen ergaben folgendes:

Ag und 90 Ag 10 Pd waren nicht verändert, die Legierung 80 Ag 20 Pd zeigte neben den Legierungslinien schwache Linien des tetragonalen PdO mit den Gitterkonstanten $a = 3,029 \text{ \AA}$ und $c = 5,314 \text{ \AA}$. Bei den Legierungen 70 Ag 30 Pd, 60 Ag 40 Pd und 50 Ag 50 Pd zeigten sich nur noch breite Linien des PdO; bei weiter zunehmendem Pd-Gehalt der Legierungen zeigten die Anlaufschichten immer diffusere Beugungslinien. Beim reinen Pd waren die Linien fast vollkommen im Untergrund verschwunden. Eine sichere Zuordnung der Linien war deshalb nicht mehr möglich. Man kann aber fast mit Sicherheit sagen, daß es sich auch bei diesen Anlaufschichten um das tetragonale PdO handelte.

Um deutlichere Verhältnisse zu erreichen, wurde die Legierungsreihe 6 Std. bei 500°C in Sauerstoff behandelt. Reines Silber und 90 Ag 10 Pd waren dem Aussehen nach immer noch unverändert, 80 Ag 20 Pd und 70 Ag 30 Pd waren ganz schwach grau angelaufen. Die anderen Legierungen einschließlich des reinen Palladiums waren mit einer homogenen stahlblauen Schicht bedeckt.

Auch durch Elektronenbeugung war bei Ag und bei 90 Ag 10 Pd kein Oxid nachzuweisen, 80 Ag 20 Pd und 70 Ag 30 Pd ergaben im Elektronenbeugungsbild nur sehr körnige Linien vom tetragonalen PdO. Die weiteren Legierungen bis zu 10 Ag 90 Pd zeigten auch nur Linien von PdO im Beugungsbild; mit zunehmendem Pd-Gehalt wurden die Linien zunächst aber homogen und scharf und bei sehr hohen Pd-Gehalten wieder diffus. Beim reinen Palladium verschwinden die Linien praktisch wieder im Untergrund.

Das Verhalten der Legierungsreihe bei Oxydation in Sauerstoff zeigte also wiederum keine Analogien zum Verhalten bei den vorher untersuchten Reaktionen.

4. Untersuchungen von α -Phasen des Systems Ag-Zn

a) Behandlung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung

Als nächstes sollten Legierungen untersucht werden, bei denen mit steigender Zulegierung zum Silber auch die Elektronenkonzentration stieg. Hierzu wurden die α -Phasen der Legierungsreihe Ag-Zn gewählt.

Die in Argon getemperten Legierungsdrähte zeigten alle im Elektronenbeugungsbild neben den Linien der Legierungen die Linien des hexagonalen ZnO (Gitterkonstanten $a = 3,24 \text{ \AA}$, $\frac{c}{a} = 1,599$). Bei der Legierung 70 Ag 30 Zn war eine gelbliche Anlaufschicht sichtbar. Durch Behandlung in verdünnter Schwefelsäure konnten die Schichten nicht entfernt werden. Es mußte darauf verzichtet werden, die ZnO-Schichten mit starken Säuren zu entfernen, da in diesem Fall wahrscheinlich auch Zink aufgelöst und dadurch die Zusammensetzung der Legierungen an der Oberfläche geändert worden wäre.

Es wurde zunächst der Zerfall von $0,2 \text{ m-H}_2\text{O}_2$ an diesen Legierungen analog den Messungen an Ag-Pd-Legierungen verfolgt. Die Geschwindigkeitskonstanten (wieder erste Ordnung angenommen) des Zerfalls an den verschiedenen Legierungen zu Beginn der Reaktion sind in Tabelle 3 angegeben und in Abb. 9, Seite 62, graphisch aufgetragen.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten bei der Zersetzung von $0,2 \text{ m-Wasserstoffperoxid}$ an α -Phasen der Legierungsreihe Ag-Zn

Legierung	90 Ag 10 Zn	80 Ag 20 Zn	70 Ag 30 Zn
k 1/min	$5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$

Hieraus ersieht man, daß durch Beimischung von 10 Atomprozenten Zink zum Silber die Aktivität noch erheblich verstärkt wird. Auch die Legierung 80 Ag 20 Zn ist noch aktiver als Silber, während die Legierung 70 Ag 30 Zn etwa die gleiche Aktivität wie das reine Silber zeigt.

Die Aktivität der Proben nahm in allen Fällen während der Reaktion ab. Bei der Legierung 90 Ag 10 Zn war die Abnahme nur gering, bei der Legierung 80 Ag 20 Zn schon stärker. An der Probe 70 Ag 30 Zn konnten nur 20 % des vorgegebenen Wasserstoffperoxids zersetzt werden, da nach diesem Umsatz die Legierung schon vollkommen inaktiv geworden war. In allen Fällen konnte in der Lösung mit Chlorid Silber nachgewiesen werden. Nach der Reaktion sahen die Proben noch metallisch aus. Auf der Oberfläche der Legierung 90 Ag 10 Zn und 80 Ag 20 Zn konnte auch mit Elektronenbeugung keine Fremdschubstanz nachgewiesen werden. Die Elektronenbeugungsbilder zeigten nur sehr körnige Linien der Struktur der α -Phasen. Eine genaue Gitterkonstantenbestimmung, die Aufschlüsse über die Zusammensetzung der Legierung an der Oberfläche geliefert hätte, wurde nicht durchgeführt, da die Qualität der Linien dies nicht zuließ. Die Elektronenbeugungsaufnahme der Legierung 70 Ag 30 Zn nach der Reaktion zeigte neben den körnigen Linien der α -Phasen noch die Linien einer sehr feinkristallinen anderen Substanz. Eine Zuordnung dieser Linien konnte nicht gefunden werden. Es ist aber sicher, daß es sich hierbei nicht um das hexagonale ZnO oder um eines der in dieser Arbeit erwähnten Silberoxide handelt.

b) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung

Wie bei den Untersuchungen der Ag-Pd-Legierungen wurden auch das Verhalten dieser Legierungen in konzentrierter Wasserstoffperoxid-Lösung verfolgt. Die abgelösten prozentualen Mengen bei den einzelnen Legierungen sind in Abb. 10, Seite 62, dar-

gestellt. Der Zerfall des 42 %igen Wasserstoffperoxid an den Legierungen 90 Ag 10 Zn und 80 Ag 20 Zn war mindestens ebenso heftig wie am reinen Silber. Auch in diesen Fällen war ein Ansteigen der Temperatur im Reaktionsgefäß nicht zu vermeiden.

Beide Proben sahen nach der Reaktion weißlich-grau aus und die Elektronenbeugung ergab nur sehr körnige Linien der α -Phasen.

Die Aktivität der Legierung 70 Ag 30 Zn war geringer, aber doch noch erheblich größer als die der Legierung 90 Ag 10 Pd unter gleichen Bedingungen. Während der Reaktion bildete sich auf der Probe eine bräunlich-goldene Anlaufschicht. Neben den körnigen Linien der α -Phase zeigten die Elektronenbeugungsbilder wieder die Linien der Substanz, die bei Behandlung dieser Legierungen in 0,2 m-Wasserstoffperoxid aufgetreten waren.

5. Untersuchung von Ag-Au-Legierungen

a) Behandlung in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung

Andere Verhältnisse als bei den Ag-Pd und Ag-Zn-Legierungen waren bei den Ag-Au-Legierungen zu erwarten. Einmal ist der elektronische Aufbau der Legierungen anders, dann wird Gold nicht wie Pd und Zn durch Salpetersäure angegriffen. Es sei zunächst das Ablösungs und Oxydationsverhalten in 42 %igem Wasserstoffperoxid studiert. Die Versuche wurden vollkommen analog den Untersuchungen der Ag-Pd-Reihe durchgeführt.

Schon bei einem Anteil von 10 Atomprozenten Au in der Legierung konnte keine Ablösung mehr festgestellt werden. In

Abb. 10, Seite 62, sind die Verhältnisse dargestellt.

Die Legierung 90 Ag 10 Au zeigte nach der Behandlung eine goldene Anlauffarbe, die durch Elektronenbeugung als AgO_x identifiziert werden konnte. Alle goldreicheren Legierungen einschließlich Gold ergaben im Elektronenbeugungsbild nur die Linien des kubischen Gitters der Legierungen. Elektronenbeugungsuntersuchungen nach drei Tagen Behandlung ergaben noch immer keine Veränderung.

Die Sauerstoffentwicklung der Probe 90 Ag 10 Au war geringer als bei der Legierung 90 Ag 10 Pd. Alle anderen Legierungen einschließlich Gold waren praktisch inaktiv.

b) Behandlung in 2/3 konzentrierter Salpetersäure

Die Untersuchungen wurden wieder analog den Versuchen mit den Ag-Pd-Legierungen durchgeführt. Die prozentuale abgelöste Menge bei den einzelnen Legierungen ist in Abb. 11, Seite 63, dargestellt.

Die Legierungen 90 Ag 10 Au und 80 Ag 20 Au änderten während der Behandlung ihre Farben von silbern in dunkelgolden. Die Oberfläche wurde dabei rau und zerfressen. Auch bei den Legierungen 70 Ag 30 Au und 60 Ag 40 Au änderte sich während des Versuches die Farbe deutlich ins Goldene; besonders bei der letzten Legierung blieb die Oberfläche dabei aber glatt und spiegelnd. Bei den anderen Legierungen war keine Farbänderung zu erkennen.

Elektronenbeugungsexperimente nach der Behandlung in Salpetersäure ergaben in allen Fällen nur Beugungslinien der Legierungen. Vor allem die Legierungen, bei denen stärkere Abätzung stattfand, zeigten brillante Beugungslinien. Eine Auswertung eines Elektronenbeugungsbildes der geätzten Legierung 80 Ag 20 Au ergab eine Gitterkonstante von $a = 4,068 \text{ \AA}$. Obwohl bei solchen guten Aufnahmen die Genauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung recht gut ist, konnte man aus der Gitterkonstante in unserem Falle nicht auf die chemische Zusammensetzung der Oberfläche schließen. Die Gitterkonstanten ändern sich nämlich in der Legierungsreihe vom reinen Silber zum reinen Gold hin etwa linear (VEGARDsche Regel) nur von $4,078 \text{ \AA}$ auf $4,070 \text{ \AA}$.

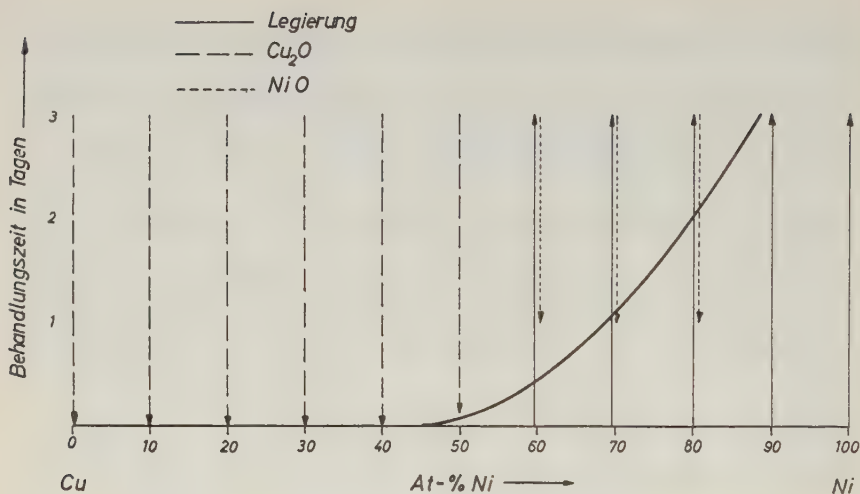


Abb. 5 Schematische Darstellung des Anlaufverhaltens von Cu-Ni-Legierungen in 0,2 m-Wasserstoffperoxid (0,6 %)

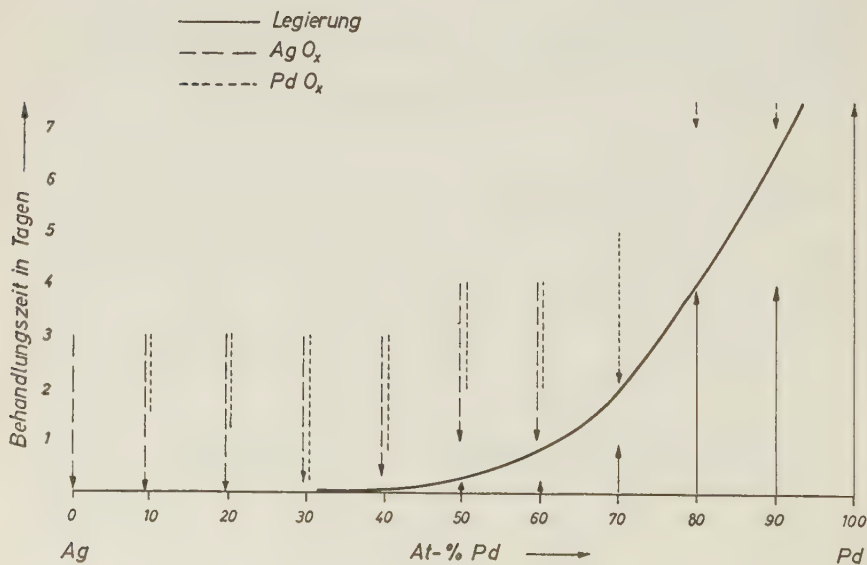


Abb. 6. Schematische Darstellung des Anlaufverhaltens von Ag-Pd-Legierungen in 42 %igem Wasserstoffperoxid

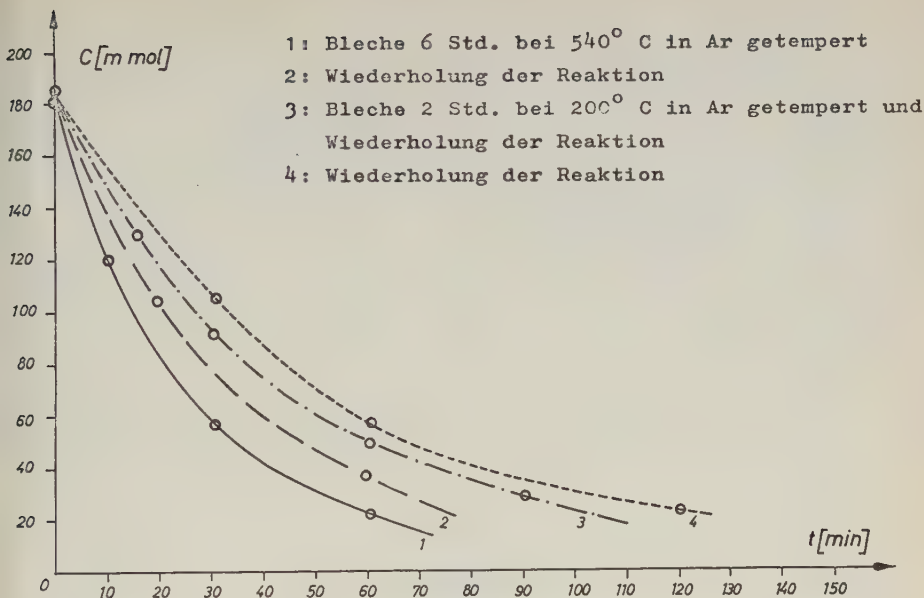


Abb. 7. Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffperoxid-Konzentration beim Zerfall von H_2O_2 an Silber

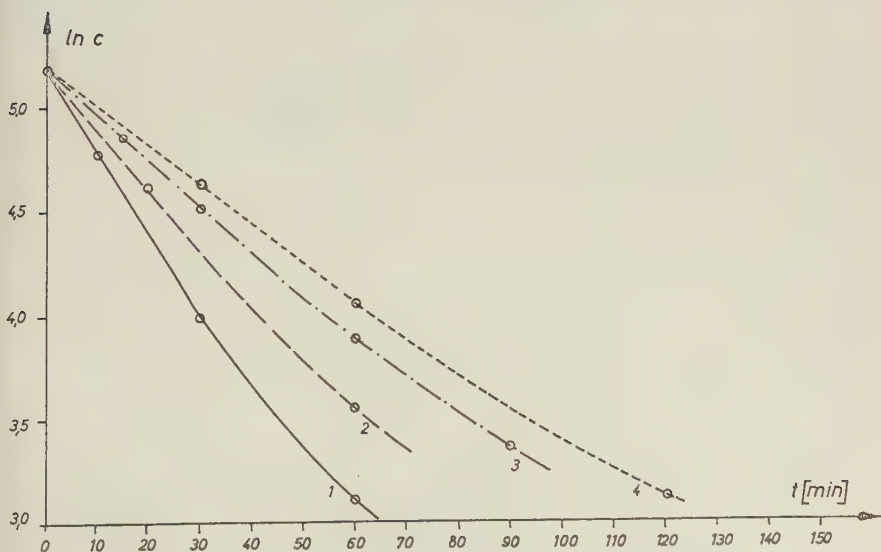


Abb. 8. Werte von Abb. 7 nach I. Ordnung aufgetragen

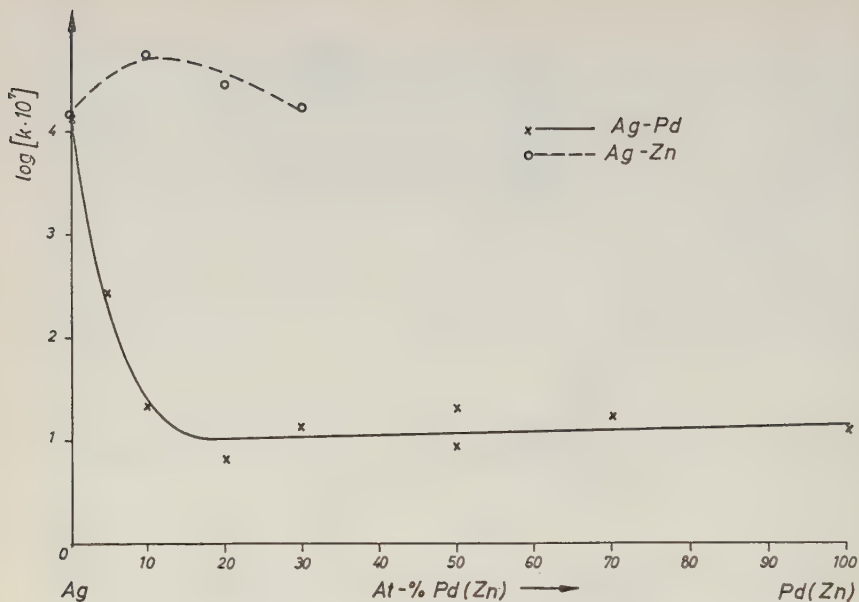


Abb. 9. Geschwindigkeitskonstanten k (min^{-1}) des H_2O_2 -Zerfalls an Ag-Pd- und Ag-Zn-Legierungen. (Beachte logar. Maßstab!)

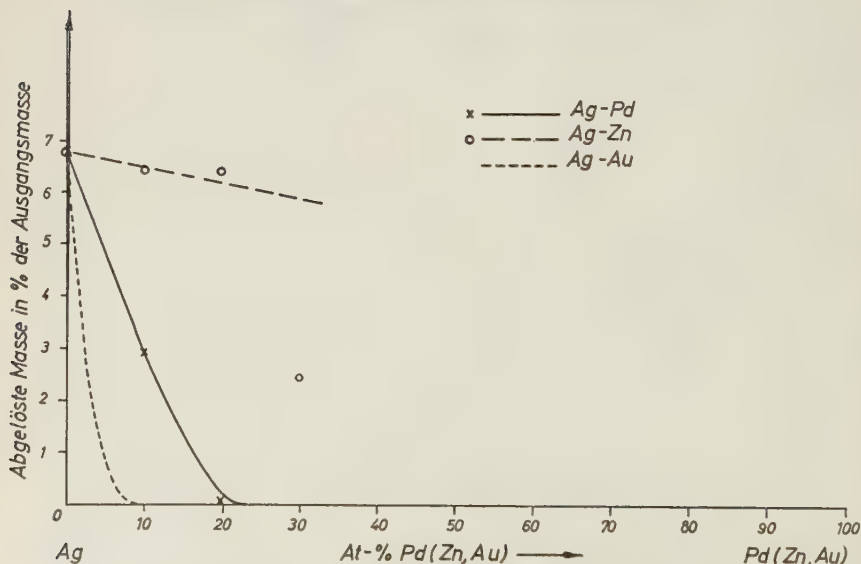


Abb. 10. Ablösungsverhalten von Ag-Pd-, Ag-Zn- und Ag-Au-Legierungen in 42 %igem Wasserstoffperoxid

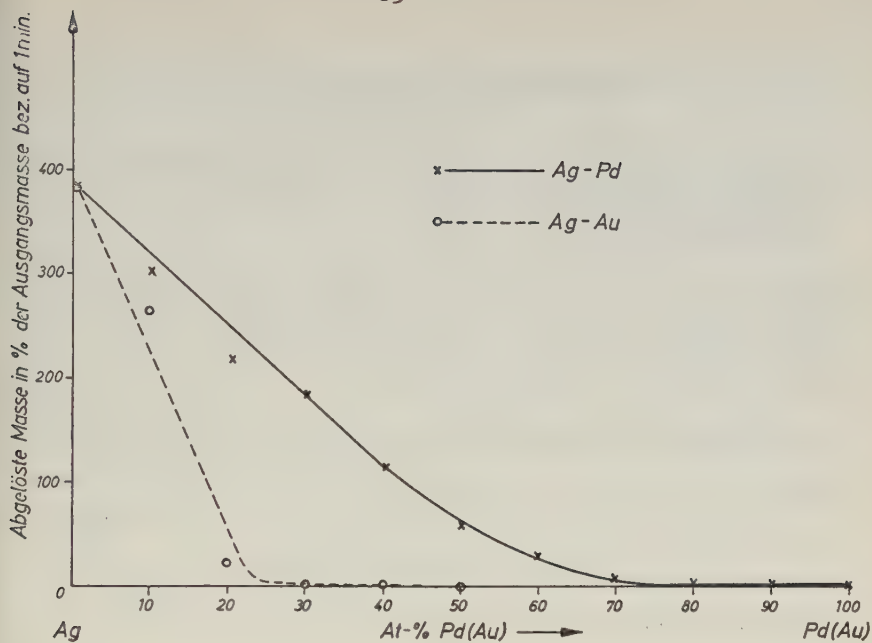


Abb. 11. Ablösungsverhalten von Ag-Pd- und Ag-Au-Legierungen
in $\frac{2}{3}$ konzentrierter HNO_3

F. Diskussion der Ergebnisse

1. Struktur und elektronischer Aufbau der verwendeten Metalle und Legierungen [11]

Zum Verständnis des Verhaltens der Metalle und Legierungen bei unseren Untersuchungen ist es erforderlich, ihren strukturellen und elektronischen Aufbau zu kennen.

Durch Beugungsuntersuchungen ist die Struktur der von uns untersuchten Metalle und Legierungen hinreichend gut bekannt. Die Metalle Nickel, Kupfer, Silber, Palladium und Gold kristallisieren in kubisch-flächenzentrierten Gittern. Ihre Gitterkonstanten bei Zimmertemperatur sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Gitterkonstanten der verwendeten kubisch-flächenzentrierten Metalle

Cu: a = 3,607 Å	Ni: a = 3,520 Å
Ag: a = 4,078 Å	Pd: a = 3,873 Å
Au: a = 4,070 Å	

Die Legierungssysteme Cu-Ni, Ag-Pd und Ag-Au bilden lückenlose Reihen von Substitutions-Mischkristallen. Dabei besetzen die verschiedenen Atome die Gitterplätze in zufälliger (statistischer) Weise. Überstrukturen sind bei diesen Legierungen nicht bekannt. Durch Änderung der Zusammensetzung resultiert lediglich eine Gitterkonstantenänderung, die im wesentlichen linear ist (VEGARDsche Regel). Bei den hier behandelten Legie-

rungsreihen sind die Gitterkonstanten in allen Fällen etwas kleiner als die additiv nach VEGARD berechneten Werte.

Beim Legierungssystem Ag-Zn liegen die Verhältnisse anders. Zink kristallisiert im Typus der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit den Gitterkonstanten $a = 2,649 \text{ \AA}$ und $c = 4,930 \text{ \AA}$. Daher kann das Legierungssystem keine lückenlose Mischkristallreihe für beliebige Zusammensetzungen bilden; es bildet vielmehr intermetallische Phasen mit mehr oder weniger breiten Homogenitätsbereichen. Die α -Phasen sind die silberreichen Legierungen bis zu einem Zn-Gehalt von 39 Atom-%. Die Gitterkonstanten der kubisch-flächenzentrierten Gitter nehmen in dem von uns untersuchten Legierungsbereich vom reinen Silber bis zur Legierung 70 Ag 30 Zn vollkommen linear von $4,078 \text{ \AA}$ auf $4,022 \text{ \AA}$ ab [12]. Auch bei diesen Legierungen ist die Verteilung der Ag- und Zn-Atome auf die Gitterplätze vollkommen regellos.

Hinsichtlich der elektronischen Eigenschaften der Metalle und Legierungen verfügt man noch nicht über genügend experimentelle Ergebnisse, um ihren elektronischen Aufbau als bekannt ansehen zu können. Vor allen Dingen ist noch nicht mit modernen Meßmethoden untersucht worden, wie sich die FERMI-Fläche eines Metalles ändert, wenn ein anderes Metall zulegiert wird. Man ist immer noch darauf angewiesen, Modellvorstellungen zu entwickeln, durch die die Eigenschaften der einzelnen Metalle und Legierungen mehr oder weniger gut erklärt werden können. Durch die modernen Untersuchungen hat sich herausgestellt, daß die früheren theoretischen Berechnungen oft von falschen Voraus-

setzungen ausgingen. So ist die FERMI-Oberfläche eines Ib-Metalles nicht - wie vor 20 Jahren angenommen - eine Kugel, deren Oberfläche von der 1. BRILLOUIN-Zone genügend weit entfernt ist. Die Flächen konstanter Elektronenenergie sind im allgemeinen komplizierte Gebilde, die nicht mehr geschlossen sein brauchen und mehrfach zusammenhängend sein können. Diese FERMI-Flächen berühren bei den Ib-Metallen auch schon teilweise die Zonengrenze. Die bisherigen Modellvorstellungen können also nur als qualitative Deutungen betrachtet werden.

Es gibt verschiedene Modellvorstellungen für Metalle. Wir wollen uns hier aber nur mit dem bekanntesten und für unsere Zwecke geeignetsten, dem sogenannten Bändermodell beschäftigen. Treten die Atome zum Kristall zusammen, so spalten infolge der Wechselwirkung der Elektronen der verschiedenen Atome, besonders die äußeren, zunächst diskreten Energieniveaus in Bänder auf. Man spricht bei den Bändern, je nach dem, aus welchem freien Atomniveau sie entstanden sind, vom 3 d-Band, 4s-Band usw.. In der nachfolgenden Tabelle seien daher zunächst die Elektronenzustände der freien Atome der von uns verwendeten Metalle angegeben.

Tabelle 5. Elektronenzustände der freien Atome der verwendeten Metalle

Kupfer	$(3d)^{10} (4s)^1$	Nickel	$(3d)^8 (4s)^2$	Zink	$(3d)^{10} (4s)$
Silber	$(4d)^{10} (5s)^1$	Palladium	$(4d)^{10} (5s)^0$		
Gold	$(5d)^{10} (6s)^1$				

Die Klassifizierung in s- und d-Bänder ist besonders bei den

Übergangselementen wichtig, deren freie Atome unvollständige d-Schalen haben. Eine einfache Bändervorstellung dieser Metalle wurde von MOTT und JONES [11] entwickelt. Es seien hier zunächst Kupfer und Nickel behandelt. Bei beiden Metallen ist der äußere 4s-Zustand in ein breites Band aufgeweitet. Auch die Elektronen in den 3d-Niveaus bilden ein Band: das 3d-Band. Dieses Band ist aber relativ schmal, da die 3d-Niveaus näher den Kernen lokalisiert sind und durch die anderen Atome nicht so stark beeinflußt werden. Da dieses Band aber zehn Elektronen pro Atom aufnehmen muß, ist die Dichte der Elektronenzustände $N(E)$ sehr viel höher als im 4s-Band, das maximal zwei Elektronen pro Atom aufnehmen muß.

Die Elektronen im Metall besetzen praktisch auch noch bei Zimmertemperatur die tiefsten erlaubten Energiezustände bis zum sogen. FERMI-Niveau, unabhängig davon, ob diese im s- oder d-Band sind. In Abb. 12 sind diese Verhältnisse für Nickel und Kupfer dargestellt. Man erkennt hieraus, daß sich das 3d- und das 4s-Band überlappen. Beim Nickel ist die FERMI-Grenze so gelegen, daß weder das 3d- noch das 4s-Band voll besetzt sind. Beim Kupfer dagegen ist das 3d-Band vollständig und das 4s-Band halb besetzt. Genauere Berechnungen zeigen, daß beim Nickel etwa 9,4 Elektronen pro Atom im d-Band sind und 0,6 Elektronen im s-Band.

An Hand dieses Bändermodells konnten die gemessenen magnetischen Eigenschaften dieser Metalle und ihrer Legierungen befriedigend gedeutet werden. Die Lücken im d-Band des Nickels bewirken ein magnetisches Sättigungsmoment von $0,6 \mu_B$ ($\mu_B = \text{BOHR-}$

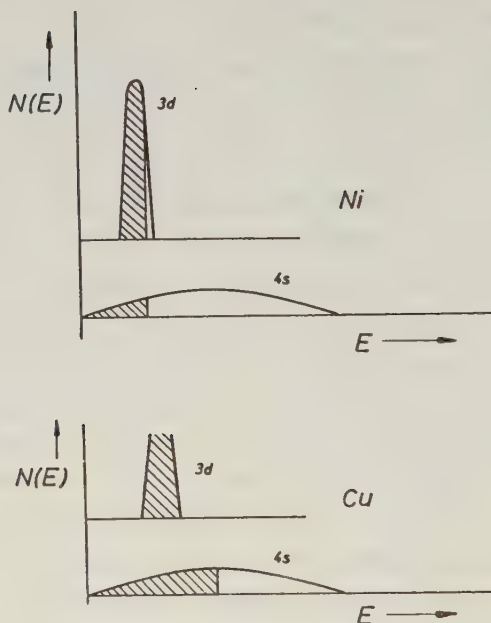


Abb. 12. Bändermodelle von Ni und Cu (nach COULSON [11])

ches Magneton). Legiert man zunehmende Anteile Kupfer zum Nickel, so werden gleichzeitig das $3d$ - und das $4s$ -Band mit Elektronen aufgefüllt. Dadurch nimmt das magnetische Sättigungsmoment ab. Bei einem Anteil von etwa 60 Atom-% Kupfer müßte das $3d$ -Band vollständig besetzt sein. Die Messungen zeigen, daß das magnetische Sättigungsmoment der Nickel-Kupfer-Legierungen mit zunehmendem Kupfergehalt linear abnimmt und bei 56 Atom-% Kupfer den Wert Null erreicht. Bei noch weiter steigendem Kupferanteil wird nur das $4s$ -Band weiter aufgefüllt.

Nach Tab. 5 besitzt atomares Palladium die Elektronenzustände $(4d)^{10} (5s)^0$. Im Kristall verteilen sich die Elektronen in der Sprache des Bändermodells zu 9,4 Elektronen auf das 4d-Band und 0,6 Elektronen auf das 5s-Band. Beim Silber ist im Kristall das 4d-Band vollständig und das 5s-Band nur halb besetzt. Der elektronische Aufbau dieser Metalle ist dem von Nickel und Kupfer also weitgehend analog, nur daß es sich in diesem Fall nicht um die 3d- und 4s-Bänder, sondern um die 4d- und 5s-Bänder handelt. Es zeigen daher auch die Legierungsreihen weitgehend analoge Eigenschaften.

Zink hat als freies Atom im äußeren 4s-Zustand zwei Valenzelektronen. Im Metallzustand überlappt aber das 4s-Band mit höheren Bändern. Die metallische Leitfähigkeit und die positive HALL-Konstante des Zinks lassen nur den Schluß zu, daß der Hauptanteil der Leitfähigkeit durch Löcher am oberen Rand des 4s-Bandes herrührt. Die Löcher entstehen durch Übergang von 4s-Elektronen in höhere Bänder.

Die Silber-Zink-Legierungsreihe bildet sogenannte HUME-ROTHERY-Phasen. Für diese Phasen gilt die Valenzelektronenkonzentrationsregel (HUME-ROTHERY-Regel). Danach zeigen diejenigen intermetallischen Verbindungen denselben Strukturtypus, für die das Mengenverhältnis der Valenzelektronen zu dem der Atome konstant ist.

Wir haben uns nur mit den α -Phasen des Systems Silber-Zink beschäftigt. Bei diesem System ist es wahrscheinlich so - in der vereinfachten Sprache des Bändermodells ausgedrückt - daß mit steigender Zulegierung von Zink zum Silber das 5s-Band

immer höher besetzt wird. Bei einem Anteil von etwa 39 Atom-% Zn (je nach Temperatur etwas schwankend) ist das Band besetzt, und bei weiterer Zunahme des Zinkanteils ist nicht mehr die kubisch-flächenzentrierte Struktur die stabilere, sondern die kubisch-raumzentrierte.

Gold gehört ebenso wie Kupfer und Silber zu den Ib-Metallen. Der elektronische Aufbau entspricht auch diesen Metallen. Das 5d-Band ist vollständig, das 6s-Band zur Hälfte besetzt. Die Besetzung der Bänder in der Silber-Gold-Legierung ist noch nicht bekannt. Messungen haben ergeben, daß die magnetische Massenssuszeptibilität vom reinen Silber ($\chi = -0,20 \cdot 10^{-6}$) zum reinen Gold ($\chi = -0,15 \cdot 10^{-6}$) hin etwa linear zunimmt. Es ist also wahrscheinlich, daß bei diesem Legierungssystem keine d-Lücken auftreten und nur die Besetzung der s-Bänder geändert wird.

Die in diesem Abschnitt geschilderten Verhältnisse gelten für das kompakte Material. Man kann aber wohl annehmen, daß zwischen den uns besonders interessierenden Oberflächenzuständen und dem Kristallinneren eine gewisse Parallelität besteht.

2. Bedeutung des elektronischen Faktors bei der Katalyse und bei Oxydations- und Auflösungsreaktionen

Die Fortschritte auf dem Gebiet der Festkörperphysik haben sich befruchtend auf viele Nachbargebiete ausgewirkt. So trugen sie besonders zum Verständnis der Vorgänge bei der Wechselwirkung von Gasen und Flüssigkeiten mit Festkörpern bei. Diese Reaktionen spielen sich gewöhnlich im wesentlichen in

der Phasengrenze ab. Hierzu gehören auch die von uns untersuchten Vorgänge, wie die heterogene Katalyse, die Anlaufreaktionen und die Auflösung von Festkörpern in chemischen Reagenzien. Die experimentellen Verhältnisse liegen dabei bei der heterogenen Katalyse noch am einfachsten. Man kann es bei den Experimenten zumeist so einrichten, daß die Diffusion des Substrats zur Oberfläche des Kontaktes und die Abdiffusion der entstandenen Reaktionsprodukte keine Rolle spielen. Dadurch kann man die entscheidenden Teilschritte wie Adsorption, Reaktion und Desorption studieren. In der Katalyse wurde daher auch zuerst der große Einfluß des elektronischen Aufbaus der Kontakte bekannt und nähere Vorstellungen darüber entwickelt. Zu den wichtigsten Reaktionen, an denen solche Anschauungen entwickelt wurden, gehört die in Arbeiten von SCHWAB [13] untersuchte Zersetzung von Ameisensäure an HUME-ROTHERY-Legierungen. Hier zeigte es sich, daß die Aktivierungsenergie umso niedriger war, je niedriger der tiefste gerade noch freie Energiezustand im Katalysator lag. SCHWAB hat aus diesen Befunden den Schluß gezogen, daß zur Reaktion Elektronen von der Ameisensäure auf den Kontakt übergehen müssen. Dieser Vorgang wird je nach Besetzung der Energiebänder im Festkörper mehr oder weniger begünstigt. Der Einfluß des sogen. elektronischen Faktors wurde durch viele folgende Untersuchungen gesichert und ist heute allgemein anerkannt. Man kam zur Definition von Donator- und Akzeptorreaktionen, je nachdem, ob man eine Elektronenverschiebung in Richtung des Katalysators oder in Richtung des Substrats fordern mußte.

Bei der Katalyse ist die Elektronenverschiebung nur zeitweilig, denn mit Desorption der Reaktionsprodukte wird auch der Elektronenaustausch rückgängig gemacht; der Kontakt bleibt unverändert.

Bei den Oxydations- und Auflösungsvorgängen findet zunächst auch ein Elektronenaustausch zwischen den Metallen bzw. Legierungen und den Nichtmetallmolekülen statt. Der weitere Reaktionsablauf ist aber anders. Es kann zu einem sehr schnellen Abtransport der Reaktionsprodukte kommen, wobei in diesem Falle Metallionen mit entfernt werden. Die anfangs entstandenen Reaktionsprodukte können aber auch sogen. Zwischenkörper sein, die erst durch weitere chemische Reaktionen umgesetzt und dann entfernt werden. Ist die erste Reaktion schneller als die Weiterreaktion der Zwischenkörper, so kommt es zur Anhäufung dieses Zwischenkörpers. Dabei tritt gewöhnlich Keimbildung und Wachstum von kristallinen Anlaufschichten ein. Diese Anlaufschichten behindern die Reaktion zwischen Metall bzw. Legierung und den Nichtmetallmolekülen, weil dann Diffusionsvorgänge entscheidend mit ins Spiel kommen. In vielen Fällen ist es aber auch so, daß die zunächst entstandenen Reaktionsprodukte ziemlich stabil sind und praktisch nicht entfernt werden. Diese Produkte sammeln sich an der Oberfläche der Metalle bzw. Legierungen an, bilden Keime und kristallisieren in ihren eigenen Gittern. Der weitere Reaktionsverlauf wird dann gewöhnlich wieder diffusionsabhängig. Zwischen den verschiedenen Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes gibt es sicherlich fließende Übergänge.

Bei den Auflösungs- und Oxydationsreaktionen ist also in den meisten Fällen die chemische Reaktion zwischen Metall und Nichtmetallmolekülen bzw. zwischen Legierung und Nichtmetallmolekülen nur zu Beginn geschwindigkeitsbestimmend. Wenn es möglich ist, die Auflösungs- und Oxydationsreaktionen während dieses Zeitabschnittes zu beobachten, so läßt sich auch in diesen Fällen, ähnlich wie bei der Katalyse, der Einfluß des elektronischen Faktors studieren.

3. Deutung des Oxydations- und Ablösungsverhaltens

Wir wollen uns zunächst mit den Oxydations- und Auflösungsexperimenten beschäftigen, da sie zum Verständnis der katalytischen Befunde notwendig sind. Durch Anwendung der Elektronenbeugung waren wir in der Lage, schon Oxidschichten von wenigen Atomlagen nachzuweisen. Bei solchen Schichtdicken spielen Transportprobleme noch keine Rolle, und die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind die chemische Reaktion und die Keimbildung. Diese beiden Schritte einzeln experimentell zu untersuchen, wird wohl kaum möglich sein. Es ist aber vernünftig, anzunehmen, daß die Keimbildungsgeschwindigkeit und die chemische Reaktionsgeschwindigkeit bei den verschiedenen Legierungen parallel verlaufen. Die Zeiten, nach denen sich auf den Metallen bzw. Legierungen gerade die ersten Oxide durch Elektronenbeugung nachweisen lassen, kann man also als ein Maß für die Oxydationsgeschwindigkeiten dieser Legierungen betrachten. Man muß hierbei aber beachten, daß kleine Zeiten große Oxydationsgeschwindigkeiten bedeuten.

Die Kurve in Abb. 5, Seite 60, zeigt diese Zeiten, wie sie bei der Behandlung der Kupfer-Nickel-Legierungen in 0,2 m-Wasserstoffperoxid-Lösung gefunden wurden. Man sieht aus dieser Kurve, daß reines Kupfer sehr schnell oxidiert wird. Mit steigendem Nickelgehalt wird die Oxydationsgeschwindigkeit der Legierungen zunächst allmählich geringer bis zu einer Zusammensetzung von etwa 60 Atom-% Kupfer und 40 Atom-% Nickel. Die noch nickelreicheren Phasen oxidieren dann mit steigendem Nickelgehalt vergleichsweise noch viel langsamer. Man erkennt also auch bei diesen Versuchen den entscheidenden Einfluß des elektronischen Faktors. Je höher die Besetzung des 4s-Bandes bei den einzelnen Legierungen ist, umso größer ist die Oxydationsgeschwindigkeit. Bei den Legierungen mit d-Lücken nimmt mit steigender Löcherzahl die Oxydationsgeschwindigkeit besonders stark ab. Die Elektronenverschiebung erfolgt bei dieser Reaktion also, wie auch nicht anders zu erwarten war, da das Metall zum Kation wird, vom Kontakt zum Substrat hin.

Auf der kupferreichen Seite der Legierungen bestand die Anlaufschicht im wesentlichen aus Cu_2O und auf der nickelreichen Seite aus NiO . Gleichzeitig mit der Oxidbildung findet natürlich auch eine Auflösung der Oxide statt, die aber im Vergleich sehr gering und daher vernachlässigbar ist.

Wurden die Proben längere Zeit in Wasserstoffperoxid behandelt, so wuchsen die Oxidschichten bei den kupferreichen Legierungen zu solchen Dicken, daß sie auch dem Auge sichtbar wurden. Bei solch dicken Oxidschichten sind dann ziemlich sicher die Transportvorgänge geschwindigkeitsbestimmend. Es wurde beobachtet,

daß durch längere Behandlung der Präparate in Wasserstoffperoxid die Elektronenbeugungslinien des oberflächlichen Oxides sehr diffus werden. Wenn man annimmt, daß die chemische Reaktion an der Grenzfläche Metall/Oxid bzw. Legierung/Oxid stattfindet, so ist dies verständlich. Die äußere Oxidschicht ist dann nämlich dauernd der Lösung ausgesetzt, wobei eine Veränderung und Auflösung des Oxides stattfindet.

Das Oxydationsverhalten der Silber-Palladium-Legierungen sollte dem der Kupfer-Nickel-Legierungen im Verlauf weitgehend analog sein, da auch im elektronischen Aufbau Analogie besteht. Nach der Behandlung dieser Legierungen in 0,2 molarem Wasserstoffperoxid konnte durch Elektronenbeugung zwar in keinem Falle Oxid nachgewiesen werden; aber auch in diesen Fällen, besonders bei Silber und den silberreichen Legierungen, trat eine Auflösung der Kontakte ein.

Wurden die Oxydationsexperimente in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung bei 25°C durchgeführt, so bedeckten sich die silberreichen Phasen zunächst überwiegend mit dem Silberoxid AgO_x und die palladiumreichen mit der Verbindung PdO_x . Das in Abb. 6, Seite 60, dargestellte Oxydationsverhalten entspricht der Erwartung, besonders im Hinblick auf die daraus zu entnehmenden Oxydationsgeschwindigkeiten. Auch hier oxidieren die Legierungen besonders schnell, die hoch besetzte s-Bänder haben.

Der PdO_x -Anteil der Anlaufschichten bei den silberreichen Legierungen erhöhte sich mit zunehmender Behandlungsdauer. AgO_x löste sich also im Vergleich zu PdO_x verhältnismäßig schnell auf. Wie gezeigt wurde, kann die Auflösung von AgO_x durch Was-

ser erfolgen; ob bei unseren Untersuchungen zusätzlich ein Einfluß des Wasserstoffperoxids wirksam war, wurde nicht untersucht. Es ist möglich, daß sich hierbei Ag^+ - und OOH^- -Ionen bilden, wie MAGGS u. SUTTON [6] vermuten. BAUMGARTNER und Mitarbeiter [7] nehmen dagegen an, daß AgOH entsteht. (In beiden Fällen wird aber kein Oxid als Zwischenstufe angenommen). Die soeben erwähnten Autorengruppen geben auch Reaktionsmechanismen an, die die Bildung des von uns beobachteten kolloidalen Silbers in der Lösung bei Einwirkung konzentrierten Wasserstoffperoxids auf Silberbleche verständlich machen.

Silber zeigte bei der Behandlung in 42 %igem Wasserstoffperoxid ein etwas anderes Verhalten. Nur bei Temperaturen unter 0°C bedeckte es sich mit AgO_x . Wurde die Reaktion bei Zimmertemperatur begonnen, bildete sich dieses Oxid zunächst auch. Der Wasserstoffperoxid-Zerfall war aber so heftig, daß die dabei entstehende Reaktionswärme den Kontakt und die Versuchslösung unkontrollierbar erwärmte. Das Oxid war deshalb nicht beständig.

Wenn man bedenkt, daß mit zunehmendem Palladiumgehalt der Legierungen die Oxydationsgeschwindigkeit geringer wurde und auch der Anteil des AgO_x an den Oxidschichten abnahm, so wird das in Abb. 10, Seite 62, dargestellte Ablösungsverhalten der Ag-Pd-Legierungen in 42 %iger Wasserstoffperoxid-Lösung verständlich.

Wie aus den bisherigen Ausführungen hervorgeht, ist anzunehmen, daß auch die Auflösung des Silbers und der silberreichen

Legierungen in 0,2 molarem Wasserstoffperoxid über einen oxidischen Zwischenkörper geht. In sehr verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösungen kommt es an der Oberfläche des Silbers und der silberreichen Legierungen wahrscheinlich auch zur Bildung von Silber-Sauerstoff-Verbindungen. Da diese Vorgänge infolge der geringen Konzentration nur sehr vereinzelt stattfinden, werden die Verbindungen abgebaut, bevor sie Keime bilden können und diese Keime weiterwachsen. Mit zunehmender Konzentration kommt es zu vermehrter Bildung von Silber-Sauerstoff-Verbindungen, so daß Keimbildung eintritt und teilweise Bedeckung des Silbers bzw. der Legierungen mit nicht nachweisbaren Oxidschichten. Die im nächsten Abschnitt diskutierte Rührabhängigkeit der Aktivität der Silberkontakte beim Zerfall von 0,2 m Wasserstoffperoxid deutet darauf hin, daß die zuletzt beschriebene Oberflächenbeschaffenheit bei dieser Konzentration sehr wahrscheinlich ist. (Auf die bei silberreichen Phasen beobachtete Verfärbung kommen wir im nächsten Abschnitt zurück). Bei noch höheren Konzentrationen ist die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxides gegenüber der Bildungsgeschwindigkeit gering, und es kommt zur Bildung sogar sichtbarer Oxidschichten, wie sie bei der Behandlung der Legierungen in 42 %igem Wasserstoffperoxid beobachtet wurden.

Zur Untersuchung des elektronischen Faktors kann man die Oxydation der Ag-Pd-Legierungen in Sauerstoff nicht heranziehen. Bei Temperaturen von 250°C trat noch keine meßbare Oxydation der Legierungen ein. Oberhalb von 300°C sind aber die Oxide des Silbers nicht mehr beständig, wodurch das Oxydationsver-

halten entscheidend beeinflusst wird.

Die α -Phasen der Ag-Zn-Legierungen haben mit Zunahme des Zn-Anteils gegenüber dem reinen Silber höher besetzte 5s-Bänder. Sie sollten daher auch schneller oxidieren als Silber. Bei der Behandlung dieser Legierungen in 42 %igem Wasserstoffperoxid bei 25°C war eine Messung der Oxydationsgeschwindigkeit nicht möglich. Wie beim reinen Silber, war der Wasserstoffperoxid-Zerfall so heftig, daß während der Reaktion die Temperatur des Kontaktes und der Lösung stark zunahm, und das wahrscheinlich zunächst auch hier gebildete AgO_x wieder zerfiel. Mit zunehmender Abätzung der Proben traten auch noch Fremdschichten auf, die die weiteren Reaktionen störten. Unter Berücksichtigung dieser Bedingungen werden die in Abb. 10, Seite 62, dargestellten abgelösten Mengen, die etwa denen des reinen Silbers entsprechen, erklärlich.

Auch die Ergebnisse der Untersuchungen der Ag-Au-Legierungen bei Behandlung in Wasserstoffperoxid sind allein auf Grund des elektronischen Aufbaus dieser Legierungen nicht zu verstehen. Hier wirkt entscheidend, daß Gold bei unseren Versuchsbedingungen nicht oxidiert wird. Nur bei der Legierung 90 Ag 10 Au war nach der Behandlung in 42 %igem Wasserstoffperoxid an der Oberfläche AgO_x nachweisbar. Bei den goldreicheren Legierungen wird wahrscheinlich zunächst auch etwas Silber oxidiert. Das Oxid wird aber so schnell aufgelöst, daß es nicht nachweisbar ist. Es kommt dabei aber vermutlich zur Ausbildung einer schützenden Goldschicht. Hier ist die Bildung einer passivierenden Goldschicht nur eine Annahme. Wie weiter unten be-

schrieben wird, ist aber im Falle der Auflösung von Ag-Au-Legierungen in Salpetersäure diese Vermutung durch experimentelle Befunde gestützt.

Die Auflösung der Ag-Pd-Legierungen in 2/3 konzentrierter Salpetersäure verläuft wahrscheinlich auch über intermediär gebildete Oxide. In zahlreichen Vorversuchen wurden Silberoberflächen mit Salpetersäure geätzt und anschließend durch Elektronenbeugung untersucht. Nur in ganz vereinzelt Fällen wurden hier neben den Beugungslinien des Silbers auch noch Andeutungen anderer Beugungslinien sichtbar, die mit großer Wahrscheinlichkeit dem AgO_x zuzuordnen sind. Es sei aber dazu bemerkt, daß bei der Ätzung von Cu-Ni-Legierungen mit Salpetersäure an der Oberfläche der Legierungen immer NiO zurückblieb. Ob Oxide an der Oberfläche nachzuweisen sind, hängt davon ab, ob die Oxydationsgeschwindigkeit der Legierungen größer ist als die Auflösungs geschwindigkeit der Oxide oder umgekehrt.

Bei den Ag-Pd- und Ag-Au-Legierungen kommt es bei der Ätzung mit Salpetersäure jedenfalls nicht zur Ausbildung nachweisbarer Oxidschichten. Hier ist also die Oxydation der Legierungen geschwindigkeitsbestimmend und nicht die Auflösung der Oxide. Aus Abb. 11, Seite 63, ersieht man, daß die Auflösungs geschwindigkeit der Ag-Pd-Legierungen vom reinen Silber bis zu der Legierung 60 Ag 40 Pd schnell etwa linear auf geringe Werte abnimmt. Bei noch höheren Palladiumanteilen nimmt die Geschwindigkeit nur noch langsam ab bis auf den beim Palladium gerade noch meßbaren Wert. Es ist also auch bei der Auflösung so, daß diese umso schneller geht, je höher die s-Bänder der

Legierungen besetzt sind. Legierungen, bei denen d-Lücken auftreten, lösen sich vergleichsweise nur noch sehr langsam auf. Auch diese Versuche bestätigen den wichtigen Einfluß der Elektronenstruktur bei solche Vorgängen.

Das Verhalten der Ag-Au-Legierungen wurde durch die Tatsache bestimmt, daß Gold nicht durch Salpetersäure angegriffen wird. Bei der Ätzung der silberreichen Phasen wurde beobachtet, daß die Farbe der Legierungen sich von silbern in golden änderte. Es wurden bei der Auflösung dieser Phasen hauptsächlich die Silberatome angegriffen, wobei natürlich auch Goldatome mit in die Lösung gehen, da sie nicht alle genügend Zeit haben, Goldkriställchen zu bilden. Entstandene Goldkriställchen können ferner auch auf mechanischem Wege in die Lösung gelangen. Bei größeren Goldanteilen der Legierungen kommt es zur Bildung einer homogenen Goldschicht, die weitere Angriffe verhindert. Dies ist bei unseren Versuchen bei der Legierung 50 Ag 50 Au und den goldreicheren Legierungen der Fall. (Nach TAMMANN [14] liegt die Einwirkungsgrenze von konzentriertem HNO_3 auf Silber-Gold-Legierungen bei einem Silberanteil von 51 Atom-%). Es ist verständlich, daß bei langsameren Auflösungsreaktionen die Goldatome mehr Zeit haben, ihr eigenes Gitter zu bilden; es kommt daher schon bei niedrigeren Goldkonzentrationen zur Bildung einer passivierenden Schicht, wie es bei der Behandlung dieser Legierung in 42 %igem Wasserstoffperoxid vermutet wurde.

Zum Schluß dieses Abschnitts wollen wir auch noch auf die elektrolytischen Oxydationsversuche des Silbers eingehen, da sie

auch zum Verständnis der katalytischen Reaktion mit beitragen. Mit Beginn des Stromdurchganges verfärbte sich zunächst die Silberanode intensiv violettblau; diese Verfärbung ging aber nach Unterbrechung des Stromflusses wieder zurück. Man muß wohl zunächst ein Eindringen von atomarem Sauerstoff in ganz erheblichen Mengen bis zu einer Übersättigung in das Silber annehmen, ohne daß es zur Bildung von Ag_2O kommt. Daß sich Ag_2O bildet und sofort wieder zerfällt, ist nach den weiteren, im übernächsten Absatz beschriebenen Beobachtungen auszuschließen. Über die Art, wie der atomare Sauerstoff in das Silbergitter eingebaut wird, kann man nur Vermutungen haben. Der Atomradius des Silbers ist $1,45 \text{ \AA}$ und der des atomaren Sauerstoffs $0,75 \text{ \AA}$ (nach KLEBER [15]). Es ist also möglich, daß Sauerstoffatome auf Zwischengitterplätzen eingebaut werden. Hierbei tritt eine starke elektronische Wechselwirkung zwischen Silber und Sauerstoff ein, wodurch die Radien natürlich verändert werden. Bekanntlich lösen sich nur solche Gase in bestimmten Metallen, bei denen chemische Affinität zwischen Gas und Metall besteht (Vergl. zu diesem Absatz auch Teile des nächsten Abschnitts).

Da die starke Verfärbung wieder zurückging, muß man annehmen, daß eine Übersättigung vorlag. Diese wurde durch Entweichen des Sauerstoffs wieder rückgängig gemacht. Bei der kathodischen Beladung des Palladiums mit Wasserstoff ist auch eine Übersättigung bekannt (vgl. [16]). Hier nimmt man an, daß bei Übersättigung die Einlagerung des Wasserstoffs besonders zwischen den Gleitebenen stattfindet.

Wurde die elektrolytische Reaktion länger fortgesetzt, so bildete sich zunächst Ag_2O , dann AgO_x und später AgO . Man kann sich diese Vorgänge auf zwei verschiedene Weisen vorstellen. Es ist wahrscheinlich, daß sich auf dem Silber zunächst eine Schicht Ag_2O bildet, die sich dann zunächst in AgO_x umwandelt und diese wiederum in AgO . Andererseits könnte das Wachsen der Oxidschicht auch so vor sich gehen, daß sich auf der Ag_2O -Schicht eine AgO_x -Schicht bildet und auf dieser wiederum eine AgO -Schicht. Dieses Problem wurde von uns nicht untersucht, läßt sich aber zweifellos durch langsame Abätzung der Oxidschicht mit Ionen bei gleichzeitiger Elektronenbeugung klären.

4. Deutung des katalytischen Verhaltens

Es wird allgemein angenommen, daß der heterogene Wasserstoffperoxid-Zerfall eine Akzeptorreaktion ist (vgl.z.B. [17]). Als Stütze für diese Auffassung dienen unter anderem die Untersuchungen des Wasserstoffperoxid-Zerfalles an Kupfer-Nickel-Legierungen von DOWDEN u. REYNOLDS [1]. Wie wir zeigen konnten, trat, insbesondere bei den kupferreichen Phasen, durch Einwirkung von Wasserstoffperoxid eine sehr schnelle Bedeckung der Legierungen mit Oxidschichten auf, so daß die katalytischen Befunde mit ziemlicher Sicherheit sich nicht auf die Legierungen beziehen, sondern auf die die Legierungen bedeckenden Oxidschichten. Deshalb kann man den oben erwähnten Untersuchungen kaum Beweiskraft zubilligen.

Aber trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß der Wasserstoffperoxid-Zerfall eine Akzeptorreaktion ist. Unsere Ergebnisse

scheinen auf den ersten Blick dieser Annahme nur in sehr gro-
ben Zügen zu genügen. Bei den Silber-Palladium-Legierungen
würde man sonst erwarten, daß die Aktivität mit steigendem
Palladiumgehalt bis zu etwa der Legierung 60 Ag 40 Pd zu sehr
geringen Werten abnimmt und daß sich bei weiter steigendem
Palladiumgehalt die Aktivität kaum noch ändert. Die Versuche
ergaben aber, daß schon die Legierung mit 10 Atom-% Palladium
eine um drei Größenordnungen geringere Aktivität als Silber
hatte, und bei den palladiumreicheren Phasen sich keine Ände-
rung der Aktivität mehr ergab. Bei den Untersuchungen der
Silber-Gold-Legierungen war es ähnlich, obwohl man hier er-
warten würde, daß sich die katalytische Aktivität etwa linear
vom Silber zum Gold hin ändern würde. Die α -Phasen der Silber-
Zink-Legierungen haben mit steigendem Zink-Anteil höher be-
setzte d-Bänder und sollten auch mit zunehmender Elektronen-
konzentration zunehmende Aktivität zeigen. Die gemessenen An-
fangsaktivitäten sind etwas größer als die des Silbers und
entsprechen einigermaßen der Erwartung.

Nun war es aber auch bei unseren Untersuchungen so, daß neben
der direkten katalytischen Reaktion noch andere Vorgänge am
Kontakt stattfanden. Das waren zunächst die im vorigen Ab-
schnitt beschriebene Oxydation und Auflösung der Kontakte. Auf
den ersten Blick schien es so, daß der Zerfall des Wasserstoff-
peroxids an einer bestimmten Legierung dann besonders heftig
ist, wenn bei diesem Kontakt auch eine starke Ablösung statt-
findet. Die Untersuchung des Zerfalls an der Legierung 90 Ag
10 Pd zeigte aber, daß beim Zerfall von etwa 3 % des vorgege-

benen Wasserstoffperoxids die abgelöste Kontaktmenge etwa die gleiche war, die beim Silber während des vollständigen Zerfalls der gleichen vorgegebenen Wasserstoffperoxid-Menge abgelöst worden war.

Zusätzlich zur Oxydation und Auflösung der Kontakte trat noch ein weiterer Vorgang auf: Bei der Untersuchung des Zerfalls von 0,2 molarem Wasserstoffperoxid an Silber und an silberreichen Legierungen machte sich während der Reaktion eine leichte Gelbfärbung und eine gleichzeitige Abnahme der Aktivität bemerkbar. Diese Gelbfärbung wurde nicht durch eine oxidische Anlaufschicht hervorgerufen, denn die Elektronenbeugungsaufnahmen zeigten nur die Linien des Silbers bzw. der Legierung. Ferner konnte die Verfärbung nicht durch Behandlung der Kontakte in verdünnten Säuren oder durch kathodische Behandlung in schwefelsauren Lösungen beseitigt werden. Die Farbänderung während der Reaktion wird daher wohl durch Eindiffusion eines beim Zerfall des Wasserstoffperoxids oder auch eines bei der Oxydationsreaktion entstehenden Produktes in das Silber bzw. in die silberreichen Legierungen hervorgerufen. Hierbei liegt es natürlich nahe, an Sauerstoff zu denken; es muß sich aber um atomaren Sauerstoff handeln, denn Behandlung der Kontakte in Luft oder in molekularem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen erbrachte keine Farbänderung des Silbers. Eine Eindiffusion von Wasserstoff ist unwahrscheinlich, zunächst jedoch nicht vollständig von der Hand zu weisen. Ob elektrolytisch gebildeter (also atomarer Wasserstoff) bei Zimmertemperatur in Silber eindiffun-

diert, ist noch nicht geklärt (vgl. hierzu [18]). Wir konnten bei Einwirkung von elektrolytisch gebildetem Wasserstoff auf Silberkathoden auf jeden Fall keine Verfärbung des Silbers feststellen. Dagegen stellte sich, wie schon im vorigen Abschnitt besprochen, bei der elektrolytischen Oxydation des Silbers nach kurzzeitigem Stromdurchgang eine starke Verfärbung des Silbers ein. Diese Tatsachen lassen den Schluß zu, daß die Gelbfärbung der Silberkontakte während des Wasserstoffperoxid-Zerfalls durch die Eindiffusion von atomarem Sauerstoff in die Kontakte hervorgerufen wird. Innere Oxydation der Kontakte ist auszuschließen, da der hierzu erforderliche Platzwechsel der Silberatome bei Zimmertemperatur praktisch nicht stattfindet.

Silber ist dafür bekannt, daß es Sauerstoff bei hohen Temperaturen in verhältnismäßig großen Mengen löst (vgl. [16]). Untersuchungen über die Lösung von atomarem Sauerstoff in Silber bei niedrigen Temperaturen sind uns nicht bekannt.

Es ist schwer zu übersehen, was geschieht, wenn Silber, in dem atomarer Sauerstoff gelöst ist, auf höhere Temperaturen gebracht wird. Bekanntlich verschwand die gelbliche Verfärbung der Proben bei Temperung über 400°C , ganz gleich in welcher Atmosphäre die Temperung stattfand. Die Kontakte waren nach dieser Behandlung auch wieder aktiv. Bei 200°C gelang eigentümlicherweise eine Reaktivierung nur bei Temperung in Luft, nicht aber in Argon oder Wasserstoff. Es kann bei der Temperung ein Entweichen von Sauerstoff oder auch eine innere Oxydation, d.h., Bildung von Ag_2O -Bereichen im Silber stattfin-

den. Diese Vorgänge sind sehr komplex und wurden nicht näher untersucht, da ihr Studium weit über das Ziel dieser Arbeit hinausgeht.

Uns interessierte vielmehr, wie der gelöste Sauerstoff den elektronischen Aufbau des Silbers ändern könnte. Sauerstoff beansprucht auf jeden Fall Elektronen, ganz gleich, in welcher Form er nun in das Gitter eingebaut wird. Im Bändermodell bedeutet dies, daß durch Einbau von Sauerstoff in das Silbergitter unterhalb des Leitfähigkeitsbandes sogenannte Haftterme entstehen. Diese Haftterme lassen auch die auftretende, leicht gelbliche Verfärbung des Silbers verständlich erscheinen. Man kann also sozusagen von einer Dotierung des Silbers mit Sauerstoff sprechen oder, bei höheren Sauerstoffkonzentrationen, vielleicht sogar von einer Mischkristallbildung (ähnlich wie bei Wasserstoff und Palladium). Durch die Besetzung dieser Haftterme findet eine Entleerung des s-Bandes statt, die evtl. mit zunehmendem Sauerstoffgehalt soweit führen kann, daß auch d-Lücken auftreten. Es ist verständlich, daß die Eindiffusion des atomaren Sauerstoffs das katalytische Verhalten des Silbers in starkem Maße beeinflußt.

Wenn man bei der Katalyse des Wasserstoffperoxid-Zerfalles an Silber und seinen Legierungen neben der Oxydation und der Ablösung auch noch die soeben beschriebene "Vergiftung" der Kontakte betrachtet, so ergeben die Beobachtungen ein durchaus vernünftiges Bild.

Beginnt man die Katalyse des Wasserstoffperoxid-Zerfalles an frischen Silberblechen, so ist der Zerfall zunächst stark. Es

entsteht dabei atomarer Sauerstoff, der in das Silbergitter diffundiert. Man kann annehmen, daß die Geschwindigkeit dieses Vorganges im wesentlichen durch die Diffusionskonstante des Sauerstoffs in Silber und durch das Angebot von atomarem Sauerstoff an der Silberoberfläche bestimmt wird. Mit zunehmender Menge gelösten Sauerstoffes tritt eine Entleerung des s-Bandes ein, und der Kontakt wird inaktiver. Nun tritt aber gleichzeitig eine Oxydation und Auflösung der jeweils obersten und am stärksten "vergifteten" Silberschichten auf. Beim Silber ist es in den meisten Fällen so, daß die "Vergiftung" nur wenig schneller ist als die Ablösung des Silbers. Es tritt in diesen Fällen also nur eine geringe Aktivitätsabnahme der Kontakte auf, wie sie auch gewöhnlich beobachtet wurde. Neben der langsamen "Vergiftung" wurde beim Silber in Einzelfällen eine sehr schnelle Abnahme der Aktivität beobachtet. Diese Erscheinung könnte erklärt werden, wenn man annimmt, daß es aus irgend einem Grunde vorkommt, daß die Ablösung stärker hinter der "Vergiftung" zurückbleibt.

Die Katalyse findet also an einem Kontakt statt, in dessen Innerem Sauerstoff gelöst und dessen Oberfläche teilweise von nicht nachweisbaren Oxidschichten bedeckt ist. Beide Erscheinungen bewirken eine "Vergiftung" des Katalysators. Gelingt es nun, die Ablösung zu verstärken, so wird der Einfluß der "Vergiftung" geringer, und der Kontakt wird aktiver. Dies geschieht vielleicht bei sehr kräftigem Rühren, da in diesem Falle nicht nur eine Auflösung, sondern auch eine mechanische Entfernung des gebildeten Oxids stattfindet. So wird die von uns gefundene Rührabhängigkeit verständlich.

Bei höheren Wasserstoffperoxid-Konzentrationen nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit zu. Die Vergiftung durch gelösten Sauerstoff sollte also an Einfluß verlieren. Hier kann es aber soweit kommen, daß die Auflösungsgeschwindigkeit nicht mehr ausreicht, um das Oxid schnell genug zu entfernen, wie es bei den Untersuchungen in 42 %igem Wasserstoffperoxid beobachtet wurde. Hier liegen also wieder andere Verhältnisse vor.

Beim Zerfall von 0,2 molarem Wasserstoffperoxid bei Zimmertemperatur an Silber ist es demnach so, daß "Vergiftungsgeschwindigkeit" und Ablösungsgeschwindigkeit etwa gleich sind. Dieses Gleichgewicht braucht man nur geringfügig zu Ungunsten der Ablösung zu stören, so tritt eine sehr schnelle "Vergiftung" durch den gelösten Sauerstoff ein. Diese geringe Verringerung der Oxydationsgeschwindigkeit und damit auch der Ablösung geschieht aber durch Zulegierung von geringen Anteilen von Palladium und Gold zum Silber. Wie die Ergebnisse zeigen, tritt schon durch einen Anteil von 10 Atom-% dieser Metalle in den Silberlegierungen eine um etwa drei Größenordnungen geringere Aktivität gegenüber dem reinen Silber ein. Wahrscheinlich bewirkt ein zunehmender Anteil der anderen Metalle in den Silberlegierungen eine Abnahme der Sauerstofflöslichkeit; das Verhalten dieser Legierungen wird aber verständlich, wenn man die berechnete Annahme macht, daß auch in diesen Fällen die "Vergiftung" durch gelösten Sauerstoff die Ablösung überholt. Eine Stütze für diese Annahme ist der Befund, daß die Legierungen 90 Ag 10 Pd und 80 Ag 20 Pd durch längere Aufbewahrung in 0,2 m-Wasserstoffperoxid eine goldene Farbe annahmen, ohne daß Anlaufschichten nach-

weisbar waren. Bei qualitativen Versuchen an diesen Legierungen wurde festgestellt, daß die Aktivität frisch getemperter Bleche innerhalb von Minuten zusehends abnahm.

Anderes Verhalten zeigten die α -Phasen der Silber-Zink-Legierungen. Nach unserer Argumentation würde man bei diesen Legierungen höhere Aktivitäten als beim Silber erwarten. Durch die höhere Besetzung des s-Bandes sollte die Ablösung begünstigt sein und so auch die aus der Elektronenstruktur zu erwartende höhere Aktivität dieser Legierungen zur Geltung kommen. Die in Abb. 9, Seite 62, dargestellten Werte passen durchaus in unsere Deutung, wenn man bedenkt, daß diese Kontakte vor der Katalyse schon teilweise mit Zinkoxid bedeckt waren und sich während der Katalyse durch die Ablösung bei der Legierung 70 Ag 30 Zn Fremdschichten bildeten.

Aus diesen Darlegungen drängt sich die Frage auf, ob hieraus die gegenüber anderen Metallen unvergleichlich höhere Aktivität des Silbers, besonders gegenüber den elektronisch analog gebauten Metallen Kupfer und Gold, zu erklären ist. Ein Unterschied dieser Metalle zeigt sich besonders in ihrem Oxydationsverhalten. Beim Kupfer ist die Oxydation in 0,2 m-Wasserstoffperoxid so schnell, daß die sicherlich auch hier auftretende Auflösung des Oxids überhaupt keine Rolle spielt. Eine Katalyse des Wasserstoffperoxid-Zerfalls an Kupfer kann daher nicht gemessen werden. Hier ist also die schnelle Bedeckung des Kontaktes mit Oxidschichten von entscheidender Bedeutung. Bei Einwirkung von verdünnten Wasserstoffperoxid-Lösungen auf Silber ist dagegen die Oxydationsgeschwindigkeit geringer, vor allem

geringer oder etwa gleich der Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids. In höheren Konzentrationsbereichen nimmt die Oxydationsgeschwindigkeit zu und wird schneller als die Auflösungsgeschwindigkeit des Oxids, so daß es bei Temperaturen unter 0°C zur Bildung von kristallinen Oxidschichten kommt. Bei höheren Konzentrationen und höheren Temperaturen sind die Verhältnisse, wie erwähnt, wieder anders. Das katalytische Verhalten des Silbers wird also durch das Wechselspiel von "Vergiftung" und Ablösung der oberen Schichten des Kontaktes bestimmt. Beim noch edleren Gold findet dagegen keine Oxydation und daher auch keine Ablösung statt. Nimmt man noch an, daß atomarer Sauerstoff auch in das Gold diffundiert, wenn vielleicht auch nur in sehr geringe Tiefen, so wäre auch das katalytische Verhalten von Gold verständlich.

Zusammenfassend kann man sagen, daß bei Berücksichtigung des Zusammenspiels aller beim Wasserstoffperoxid-Zerfall auftretenden Vorgänge kein Widerspruch zur Theorie des elektronischen Faktors besteht.

G. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der Wechselwirkung von wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösungen mit Cu-Ni-, Ag-Pd-, Ag-Au-Legierungen und den α -Phasen der Ag-Zn-Legierungen.

Es wurde der Zerfall von 0,2 m-Wasserstoffperoxid an Ag-Pd-Legierungen und an den α -Phasen des Systems Ag-Zn quantitativ verfolgt. Gleichzeitig wurde die Auflösung der Kontakte beobachtet und die Veränderung ihrer Oberflächen durch Elektronenbeugung untersucht. Ferner studierten wir bei dieser Konzentration das Anlaufverhalten von Cu-Ni-Legierungen.

Weiter wurde die Einwirkung von 42 %igem Wasserstoffperoxid auf Ag-Pd-, Ag-Au- und die α -Phasen der Ag-Zn-Legierungen verfolgt. Dabei wurde der Zerfall nur qualitativ untersucht, dafür mehr das Oxydations- und Auflösungsverhalten. Zu Vergleichszwecken studierten wir das Auflösungsverhalten der Ag-Pd- und Ag-Au-Legierungen in Salpetersäure und die Oxydation der Ag-Pd-Legierungen in Sauerstoff.

Silber hat beim Wasserstoffperoxid-Zerfall gegenüber anderen Metallen eine unvergleichlich hohe Aktivität. Bei den Ag-Pd- und Ag-Au-Legierungen wurde die Aktivität schon durch einen Anteil von 10 Atom-% Palladium bzw. Gold um etwa drei Größenordnungen geringer. Die α -Phasen des Ag-Zn haben ungefähr die gleiche Aktivität wie Silber.

Cu-Ni-Legierungen bedecken sich in 0,2 m-Wasserstoffperoxid

schon nach kurzer Zeit mit Oxidschichten, insbesondere die kupferreichen Phasen. Bei Behandlung von Ag-Pd-Legierungen in 0,2 m-Wasserstoffperoxid konnte kein Oxid nachgewiesen werden, doch trat eine Auflösung der silberreichen Phasen ein, die wahrscheinlich auch über ein Oxid geht. In 42 %igen Wasserstoffperoxid-Lösungen wurden diese Legierungen ebenfalls oxidiert. Bei den Ag-Au-Legierungen konnten nach dieser Behandlung nur bei den Phasen mit einem Goldgehalt bis zu 10 Atom-% Oxidschichten nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen mit konzentrierten Wasserstoffperoxid-Lösungen wurde ein neues Silberoxid gefunden, das auch elektrolytisch hergestellt werden konnte.

Das katalytische Verhalten der untersuchten Legierungsreihen beim Wasserstoffperoxid-Zerfall wird auf Grund des elektronischen Faktors verständlich, allerdings nur, wenn man das Zusammenspiel von Oxydation, Auflösung und "Vergiftung" der Kontakte durch atomaren Sauerstoff berücksichtigt. Die Kontakte sind umso wirksamer, je höher besetzte s-Bänder sie haben. Legierungen mit d-Lücken sind katalytisch inaktiv.

Das Oxydationsverhalten der Cu-Ni-, Ag-Pd- und der α -Phasen der Ag-Zn-Legierungen und die Auflösung der Ag-Pd-Legierungen in konzentrierter Salpetersäure ist auf ähnliche Weise erklärbar. Die einzelnen Legierungen oxidieren umso schneller bzw. lösen sich umso schneller in Salpetersäure auf, je höher besetzte s-Bänder sie haben. Bei Legierungen mit d-Lücken ist die Oxydation bzw. die Auflösung vergleichsweise nur noch sehr

langsam. Das Verhalten der Ag-Au-Legierungen wird dadurch entscheidend beeinflußt, daß Gold unter unseren experimentellen Bedingungen nicht oxidiert wird.

H. Literaturverzeichnis

- 1 D.A.DOWDEN u. P.W.REYNOLDS
Discuss.Faraday Soc. 8 184 (1950)
- 2 P.P.CLOPP u. G.PARRAVANO
J.Phys.Chem. 62 1055 (1958)
- 3 A.KRAUSE u. A.HERMANNOWNA
Roczniki chem. (Ann.Soc.Chim.Polonorum) 32 971 (1958)
- 4 G.BLIZNAKOW u. O.PESCHEV
Naturwissenschaften 48 551 (1961)
- 5 M.V.TOVBIN u. K.F.LYASHEV
Ukrain.Khim.Zhur. 25 581 (1959)
- 6 F.T.MAGGS and D.SUTTON
Trans.Faraday Soc. 54 1861 (1958); 55 974 (1959)
- 7 H.J.BAUMGARTNER, G.C.HOOD, J.M.MONGER, R.M.ROBERTS, and
C.E.SANBURN
J.Catalysis 2 405-414, 415-420 (1963)
- 8 H.POLLE
Diplomarbeit Universität München 1961
- 9 E.BAUER
Elektronenbeugung
München, Moderne Industrie 1958
Z.G.PINSKER
Electron Diffraction
London: Butterworth 1953
H.RAETHER
Elektroneninterferenzen
Handbuch der Physik, Band XXXII, Strukturforschung,
S.443, Springer 1957
- 10 V.SCATTURIN, P.BELLON, A.J.SALKIND
J.Electrochem.Soc., Vol.108, No. 9 819 Sept. 1961

- 11 W.HUME-ROTHERY and G.V.RAYNOR
The Structure of Metals and Alloys,
London, Inst.of Metals 1962

J.M.ZIMAN
Principles of the Theory of Solids
Cambridge University Press 1964

C.A.COULSON
Valence
Oxford University Press 1961

N.F.MOTT and H.JONES
The Theory of Properties of Metals and Alloys
Clarendon Press Oxford 1936
- 12 H.LIPSON, N.J.PETSCH and O.STOCKDALE
J.Inst.Metals 67 79 (1941)
- 13 G.-M.SCHWAB
Z. Elektrochemie Ber.Bunsenges. phys.Chem. 53 274 (1949)
Discuss.Faraday Soc. 8 166 (1950)
- 14 G.TAMMAN
Z.anorg.u.allgem.Chemie 107 1 (1919)
- 15 W.KLEBER
Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik Berlin 1963
- 16 E.RAUB
Die Edelmetalle und ihre Legierungen
Springer, Berlin 1940
- 17 D.A.DOWDEN
Research 1 239 (1948); J.chem.Soc. (London) 242 (1950)
- 18 D.P.SMITH
Hydrogen on Metals
The University of Chicago Press, Chicago 1948

Lebenslauf

Am 26. April 1932 wurde ich, Hubert Polle, als Sohn des Kraftfahrers Heinrich Polle und dessen Ehefrau Hedwig, geb. Scharfe, in Ecklingerode/Eichsfeld geboren.

Nach dem Besuch der Volksschule in Ecklingerode trat ich in die Oberschule Heiligenstadt/Eichsfeld ein. Im Juni 1950 legte ich an dieser Anstalt die Reifeprüfung ab.

Gleich nach dem Abitur verließ ich Thüringen und siedelte nach Westdeutschland über. Ich arbeitete zunächst im Tiefbau.

Im Herbst 1951 bekam ich die Zulassung zum Physikstudium an der Hochschule Bamberg. Dort studierte ich vier Semester. Nach einem einsemestrigen Studium in Würzburg immatrikulierte ich mich mit Beginn des Sommersemesters 1955 an der Universität München. Da ich mein Studium fast ausschließlich aus eigenem Verdienst bestreiten mußte, war ich gezwungen, es mehrere Male zu unterbrechen, um als Werkstudent tätig zu sein. Ende des Wintersemesters 1956/57 legte ich die Vordiplomprüfung in Physik ab.

Seit Januar 1959 bin ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München unter Anleitung von Herrn Professor Schwab und Herrn Dr. Goßner tätig. Nach Abschluß meiner Diplomarbeit über das Thema "Elektronenbeugung an Mischkontakten" legte ich im Wintersemester 1961/62 meine Diplomprüfung ab. Seitdem war ich an der vorliegenden Dissertation beschäftigt.

Im August 1962 heiratete ich Fräulein Mathilde Bata.

